Beitrag zur Kenntniss

der

Isomerieverhältnisse

innerhalb der Terpenreihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Edward Kremers

aus Milwaukee.

Göttingen 1890.

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kästner).

22900273390

Med
K1152

Beitrag zur Kenntniss

der

Isomerieverhältnisse

innerhalb der Terpenreihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Edward Kremers
aus Milwaukee.

Göttingen 1890.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei
(W. Fr. Kästner).

2914768

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY
Coll. welMOmec
Call
No. WD

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/b28125897

Folgende Studien über die Isomerie-Verhältnisse der Terpene wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Wallach im S. S. 89 in Bonn begonnen und im S. S. 90 in Göttingen beendigt.

Möge es mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem verehrten Herrn Lehrer für die freundliche Unterstützung, welche mir Seiner Seits in allen meinen Studien an deutschen Hochschulen zu Theil wurden, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

identisch schienen. So verwickelt diese Verhältnisse auch erscheinen mögen, so interessant sind sie auch. Es werfen sich daher vor allem diese Fragen auf:

1) Liefern α- und β-Nitrosochlorid bei der Umsetzung mit Basen wirklich dieselben α- und β-Nitrolaminbasen?

2) Entstehen bei der Umsetzung von Limonen-hydrochlor-nitrosat[3]) mit Basen auch zwei isomere Producte, analog den chlorfreien α- und β-Nitrolaminen aus α- und β-Nitrosochlorid?

3) Kommt man durch Abspaltung[4]) von Salzsäure aus den Limonen-hydrochlor-nitrolaminbasen zu den bekannten chlorfreien α- und β-Nitrolaminbasen zurück?

4) Liefern α- und β-Nitrolaminbasen bei der Addition[5]) von Salzsäure denselben Körper oder sind die Producte verschieden?

5) Bleibt es sich gleich, ob vor der Umsetzung mit Basen oder nach derselben die Salzsäure an den Limonenkern addirt wird?

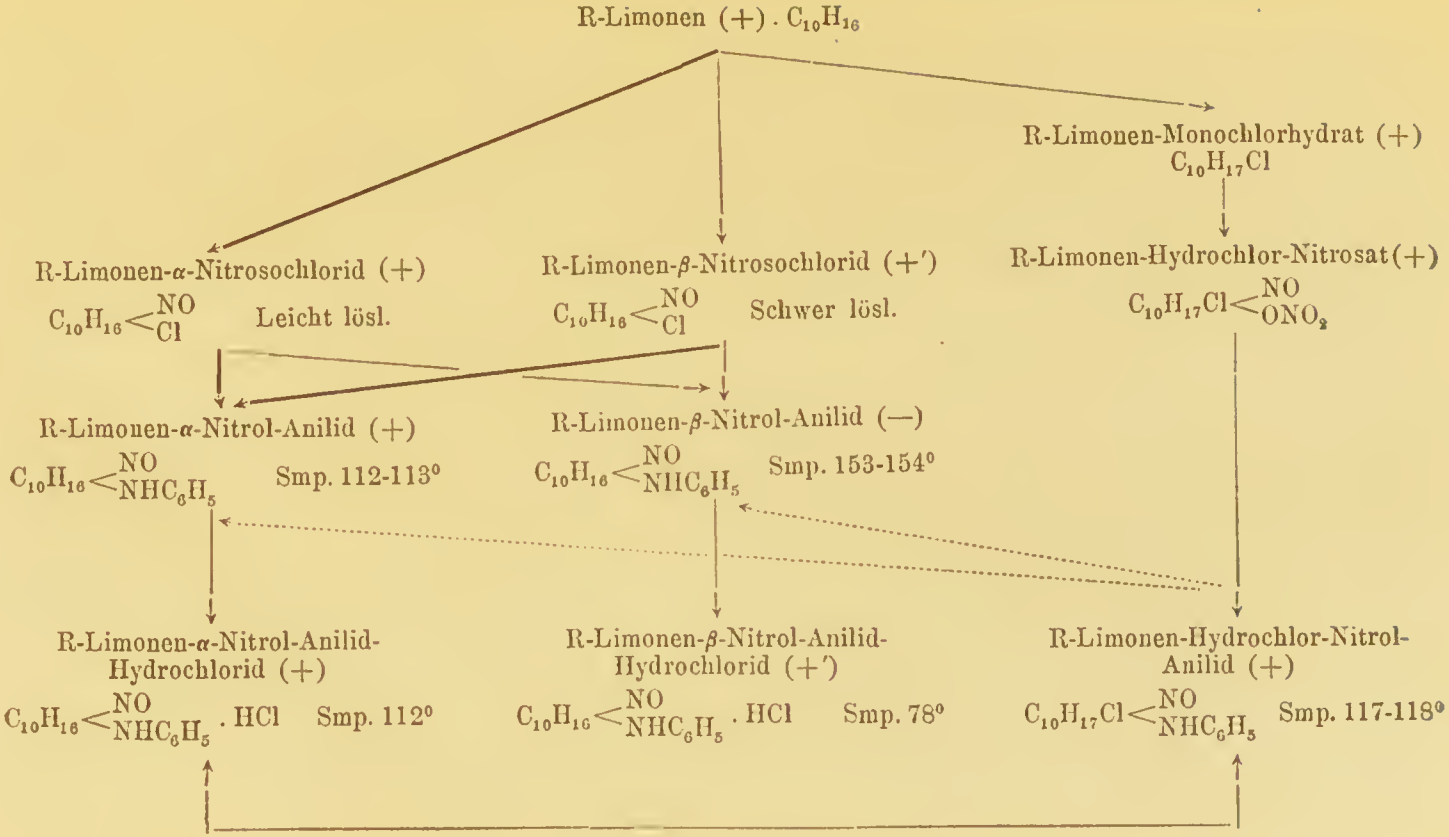
Wie die Beantwortung dieser Fragen ausgefallen, wird in den Hauptzügen durch folgende schematische Darstellung angedeutet.

---

3) Vergl. Ann. Bd. 245 f. 267: „Umsetzung des Hydrochlor-Limonen-Nitrosat mit Basen".

4) Vergl. Ann. Bd. 245 p. 263.

5) Vergl. Ann. Bd. 252 p. 129.


R-Limonen (+) . $C_{10}H_{16}$
R-Limonen-Monochlorhydrat (+)
$C_{10}H_{17}Cl$
R-Limonen-α-Nitrosochlorid (+)
$C_{10}H_{16}<^{NO}_{Cl}$ Leicht lösl.
R-Limonen-β-Nitrosochlorid (+′)
$C_{10}H_{16}<^{NO}_{Cl}$ Schwer lösl.
R-Limonen-Hydrochlor-Nitrosat (+)
$C_{10}H_{17}Cl<^{NO}_{ONO_2}$
R-Limonen-α-Nitrol-Anilid (+)
$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHC_6H_5}$ Smp. 112-113°
R-Limonen-β-Nitrol-Anilid (—)
$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHC_6H_5}$ Smp. 153-154°
R-Limonen-α-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid (+)
$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHC_6H_5}$. HCl Smp. 112°
R-Limonen-β-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid (+′)
$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHC_6H_5}$. HCl Smp. 78°
R-Limonen-Hydrochlor-Nitrol-Anilid (+)
$C_{10}H_{17}Cl<^{NO}_{NHC_6H_5}$ Smp. 117-118°

NB. Dieses Schema ist, wie ersichtlich, nur auf R-Limonen gestellt, doch lässt sich R-Limonen leicht durch L-Limonen sowie Dipenten ersetzt denken. Bei L-Limonen müssten die + und — Zeichen entgegengesetzt gedacht werden; bei Dipenten fielen dieselben ganz fort.

Wo die Reaction nach zwei Richtungen hin verläuft, ist derjenige Verlauf der Reaction, nach welcher dieselbe vorzugsweise stattfindet, durch eine dickere Linie gekennzeichnet: viz. beim Limonen-α- und β-Nitrosochlorid, und bei den daraus erhaltenen α- und β-Nitrolaniliden.

Der Verlauf der Reactionen, welcher durch die punctirten Theile angedeutet ist, hat an den betreffenden R-Limonen-Verbindungen noch nicht bewiesen werden können, ist aber an den resp. Dipenten-Verbindungen demonstrirt worden.

Wie aus der schematischen Darstellung ersichtlich, haben sich die von Wallach[6]) ausgesprochenen Vermuthungen bestätigt: α- und β-Nitrosochlorid liefern dieselben α- und β-Nitrolanilide. Wie der Beweis für die Identität gebracht worden, wird im Laufe der Arbeit gezeigt werden. Sodann ist angedeutet, dass in bevorzugter Quantität die α-Verbindungen entstehen, und zwar nicht nur α-Nitrosochlorid aus dem Kohlenwasserstoffe, sondern was merkwürdiger ist, liefert sowohl β-Nitrosochlorid als auch α-Nitrosochlorid hauptsächlich α-Nitrolanilid. β-Nitrolanilid entsteht beide Male, wie das auch beim β-Nitrosochlorid der Fall ist, nur in untergeordneter Menge. Bei der Addition von Salzsäure zu α- resp. β-Nitrolanilid verläuft die Sache so, wie von vorne herein zu erwarten war[7]): α- sowie β-Nitrolanilid liefern je ein Hydrochlorid.

Bei der Addition von trockener Salzsäure zu Limonen entsteht nur ein Monochlorhydrat, und aus diesem

6) Vergl. Ann. Bd. 252 p. 113.

7) D. h. abgesehen von den eigenthümlichen Veränderungen, welche die opt. Drehung dieser Körper erleidet. Hierauf soll später zurückgekommen werden.

scheint nur ein Hydrochlor-nitrosat darstellbar. Endgültige Beweise können einstweilen hierfür noch nicht gebracht werden. Von grösserer Wichtigkeit aber ist, dass dieses Hydrochlor-nitrosat nur ein Hydrochlor-nitrol-anilid zu liefern im Stande zu sein scheint, und dass dieser Körper mit dem α-Nitrol-anilid-hydrochlorid identisch ist, also mit dem Salzsäureadditionsproduct zum α-Nitrol-anilid. Ein mit dem β-Nitrol-anilid-hydrochlorid identischer Körper konnte in dem Reactionsproduct von Limonen-hydrochlor-nitrosat mit Anilin nicht nachgewiesen werden. Man darf wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass ein solches bei dieser Reaction gar nicht entsteht. Wird nämlich aus dem Reactionsproduct die Base fractionsweise gefällt, so liefern die verschiedenen Fractionen mit den entsprechenden Fractionen der L-Limonenbase dieselbe Dipentenverbindung.

Bei der Abspaltung von Salzsäure vom Dipenten-hydrochlor-nitrol-anilid entstand ein Product, welches durch das salzsaure Salz in chlorfreie α- und β-Base getrennt werden konnte. An den optisch activen Basen ist dieser Versuch bis dahin gescheitert, doch deuten auch hier die Umstände auf die Möglichkeit einer Trennung hin.

Dies wäre also in wenigen Grundzügen eine Darstellung der auf experimentellem Wege gewonnenen Thatsachen, wie die Beantwortung jener aufgestellten Fragen sie mit sich brachten. Neben diesem Hauptthema sind eine Anzahl kleinerer Fragen mit in Betracht gezogen worden. So galt es einerseits die Nitrosochloride und besonders deren freiwilligen Zersetzungsproducte zu studiren, sowie die Nitrol-anilide näher kennen zu lernen e. g. deren Nitrosoverbindungen darzustellen. Anderseits war es von Wichtigkeit, eine sichere Darstellungsmethode für Limonenmonochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$ auszuarbeiten, die physikalischen Eigenschaften der activen Verbindungen zu bestimmen, sowie deren chem. Natur näher zu erforschen. Auch war es von Interesse die Hydrochlornitrosochloride und Hydrochlor-nitrosate, sowie besonders die daraus darstellbaren

Hydrochlor-nitrolaminbasen einem eingehenderen Studium zu unterwerfen.

Das Studium der freiwilligen Zersetzung, welche sich beim Umkrystallisiren der Nitrosochloride bemerkbar macht, hat ergeben, dass dieselben unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carvol und salzsaures Hydroxylamin zerfallen. Carvoxim entsteht dabei auch, aber nur in sehr geringen Mengen.

Die Nitrol-anilide unterscheiden sich chemisch dadurch, dass die β-Verbindung eine stärkere Base als die α-Verbindung ist. Beide liefern ein Nitroso-nitrol-anilid. Letztere sind deshalb von Bedeutung, weil die β-Nitroso-nitrol-anilide krystallographisch definirbar sind. Es ist die krystallographische Charakterisirung dieser Körper für das Studium der Isomerie derselben von Wichtigkeit.

Die Versuche der Darstellung eines Monochlorhydrates des Limonens ergaben ein befriedigendes Resultat. Es lässt sich dasselbe jetzt mit ziemlicher Sicherheit herstellen, nur muss jede Spur von Feuchtigkeit peinlich ausgeschlossen sein. Es hat sich ferner ergeben, dass Limonen unter diesen Bedingungen überhaupt nur ein Molecul Salzsäure addiren kann. Einmal rein dargestellt ist dieser Körper ziemlich stabil, jedoch zeigt er die Eigenschaft zuweilen und zwar ganz uncontrollirbar beim Destilliren unter vermindertem Druck zu »polymerisiren«. Wegen des plötzlichen starken Steigens des Siedepunktes wurde diese Erscheinung zuerst mit »Polymerisation« bezeichnet. Es stellte sich aber heraus, dass der Polymerisation eine theilweise Zersetzung sowie Inactivirung folgte. Die weiteren chemischen Eigenschaften dieses Körpers wurden untersucht, auch wurden die physikalischen Constanten desselben möglichst bestimmt.

Obgleich, soweit bisherige Beobachtungen reichen, eine Spaltung der zweiten Doppelbindung des Limonens durch Salzsäure ohne Inversion zu Dipenten nicht möglich ist, so kann Limonen-monochlorhydrat die Nitrosochlorid-

$\left[\begin{smallmatrix}NO\\Cl\end{smallmatrix}\right]$ sowie die Nitrosatgruppe $\left[\begin{smallmatrix}No\\O\,NO_2\end{smallmatrix}\right]$ addiren ohne seine Activität einzubüssen,

Die so entstehenden Limonen-hydrochlor-nitrosochloride und -nitrosate sind ganz analog constituirte Körper, welche ein wenig studirt aber wesentlich dazu benutzt wurden die Hydrochlor-nitrol-aminbasen darzustellen.

Es wurden so die Limonen- resp. Dipenten-hydrochlor-nitrol-benzylamide, sowie die entsprechenden Hydrochlor-nitrol-anilide dargestellt und näher untersucht. Dass aus dem Limonen-hydrochlor-nitrosat nur eine Hydrochlor-nitrolaminbase, und nicht zwei Isomere entsprechend den chlorfreien Nitrolaminen aus dem Limonen-nitrosochlorid, entsteht, ist schon erwähnt worden, ebenso was weiter mit diesen chlorhaltigen Basen geschehen ist.

Um dieses Material bei der nachstehenden Aufstellung übersichtlich zu ordnen, wurde folgender Maassen verfahren: Der einen Reihe von Versuchen liegt der Kohlenwasserstoff Limonen, resp. Dipenten zu Grunde. Die Verbindungen, welche hier in Betracht kommen, sind solche, in denen im Limonenkern erst eine Doppelbindung gesprengt ist. Es gehören hierher die Nitrosochloride, die Nitrolanilide und die Nitrosoverbindungen der letzteren. Hieran schliessen sich die Salzsäureadditionsprodnete der Anilide. Der zweiten Reihe von Versuchen liegt das Limonen-monochlor-hydrat zu Grunde. Es gehören hierher die gesättigten Verbindungen des Limonens, also diejenigen, in welchen beide Doppelbindungen gesprengt sind. Es sind dies die Hydrochlor-nitroso-chloride, die Hydrochlor-nitrosate, die Hydrochlor-nitrol-benzylamide und die Hydrochlor-nitrol-anilide. Im Anschluss an letztere Körper sind die Salzsäureabspaltungsversuche erwähnt. Auf Grund dieses Principes möge folgende Tabelle einen Ueberblick über das experimentelle Material dieser Abhandlung gewähren:

I. Limonen, $C_{10}H_{16}$.

R-Limonen.
L-Limonen.
Dipenten.

A. Nitrosochloride, $C_{10}H_{16} < {NO \atop Cl}$

α-Nitrosochloride.

R-Limonen-α-Nitrosochlorid.
L-Limonen-α-Nitrosochlorid.
Dipenten-α-Nitrosochlorid.

β-Nitrosochloride.

R-Limonen-β-Nitrosochlorid.
L-Limonen-β-Nitrosochlorid.
Dipenten-β-Nitrosochlorid.

B. Nitrol-Anilide, $C_{10}H_{16} < {NO \atop NH\,C_6H_5}$

α-Nitrol-anilide.

R-Lim.-α-Nitrol-anilid.
L-Lim.-α-Nitrol-anilid.
Dipenten-α-Nitrol-anilid.

β-Nitrol-anilide.

R-Lim.-β-Nitrol-anilid.
L-Lim.-β-Nitrol-anilid.
Dipenten-β-Nitrol-anilid.

C. Nitrol-Nitroso-Anilide, $C_{10}H_{16} < {NO \atop N(NO)\,C_6H_5}$.

α-Nitrol-nitroso-anilide.

R-Lim.-α-nitrol-nitrosoanilid.
L-Lim.-α-nitrol-nitrosoanilid.
Dipenten-α-nitrol-nitrosoanilid.

β-Nitrol-nitroso-anilide.

R-Lim.-β-nitrol-nitrosoanilid.
L-Lim.-β-nitrol-nitrosoanilid.
Dipenten-β-nitrol-nitrosoanilid.

D. Salzsäureadditionsproducte zu den Nitrolaniliden,

$$C_{10}H_{16}<\begin{matrix}NO\\NH\,C_6H_5\end{matrix}\,.\,HCl$$

Zu den α-Nitrolaniliden.

R-Lim.-α-Nitrolanilid-hydrochlorid.
(L-Lim.-α-Nitrolanilid-hydrochlorid).
Dipenten-α-Nitrolanilid-hydrochlorid.

Zu den β-Nitrolaniliden.

R-Lim.-β-Nitrolanilid-hydrochlorid.
L-Lim.-β-Nitrolanilid-hydrochlorid.
Dipenten-β-Nitrolanilid-hydrochlorid.

II. Limonen-Monochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$.

R-Limonen-monochlorhydrat.
L-Limonen-monochlorhydrat.
Inactives Lim.-monochlorhydrat.

A. Limonen-Hydrochlor-Nitrosochloride, $C_{10}H_{17}Cl<\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix}$

R-Lim-hydrochlor-nitrosochlorid.
L-Lim.-hydrochlor-nitrosochlorid.
(Dipenten-hydrochlor-nitrosochlorid.

B. Limonen-Hydrochlor-nitrosate, $C_{10}H_{17}Cl<\begin{matrix}O(NO_2)\\NO\end{matrix}$

R-Lim-hydrochlor-nitrosat.
L-Lim.-hydrochlor-nitrosat.
Dipenten-hydrochlor-nitrosat.

C. Limonen-Hydrochlor-Nitrol-benzylamide,

$$C_{10}H_{17}Cl<\begin{matrix}NO\\NH\,.\,CH_2\,C_6H_5\end{matrix}$$

R-Lim.-hydrochlor-nitrol-benzylamid.
L-Lim.-hydrochlor-nitrol-benzylamid.
Dipenten-hydrochlor-nitrol-benzylamid.

D. Limonen-Hydrochlor-Nitrol-Anilide,

$$C_{10}H_{17}Cl<\begin{matrix}NO\\NH\,C_6H_5\end{matrix}$$

R-Lim.-hydrochlor-nitrol-anilid.
L-Lim.-hydrochlor-nitrol-anilid.
Dipenten-hydrochlor-nitrol-anilid.

E. Salzsäureabspaltungsproducte des Dipenten-Hydrochlor-Nitrol-Anilids.

α-Dipenten-nitrol-anilid.
β-Dipenten-nitrol-anilid.

I. Limonen und Derivate.

Rechts-Limonen, $C_{10}H_{16}$ (+).

Als Ausgangsmaterial für R-Limonen diente das Oel der Fruchtschalen von Citrus Aurantium var. dulcis Linn., das sogenannte Süss-Orangenschalenöl. Aus dem natürlichen Oel wurde der um 175—176° siedende Antheil, welcher den Hauptbestandtheil des Oeles ausmacht, herausfractionirt. Hauptsächlich kam aber ein »zweimal rectificirtes« Oel zur Anwendung, welches von der Firma Schimmel & Co., Leipzig, bezogen wurde. Dasselbe kann direct zur Darstellung von Nitrosochlorid, sowie von Monochlorhydrat, gebraucht werden.

Links-Limonen, $C_{10}H_{16}$ (—).

Als Ausgangsmaterial für die Präparate von L-Limonen diente eine zwischen 174—178° siedende Fraction des Oeles von Pinus sylvestris. Das Drehungsvermögen dieser Fraction betrug — 96° bei 100 mm Röhrenlänge. Zu verdanken habe ich dieses werthvolle Material der Güte des Herrn Dr. Gildemeister, welcher dasselbe im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. fractionirt hatte. Auch dieses Oel konnte ohne weiteres zur Darstellung von Präparaten verwandt werden.

Ein Theil des Oeles wurde mit metallischem Natrium getrocknet und zweimal rectificirt. Die Hauptmenge siedete zwischen 175—176°. Spec. Gew. 0,846 bei 16°. Die spec. Drehung ergab sich aus folgenden Daten:

S = 6,4625	t = 16,5°
L(Chl) = 28,0175	α = −51,7°
p = 18,74 p.c.	l = 2 dm.
d = 1,300	$[\alpha]_D$ = −106,1° [1]).

Es stimmt diese Beobachtung aber so ziemlich überein mit den von Wallach und Conradi [2]) angestellten. Dieselben erhielten für R-Limonen $[\alpha]_D = +106,8°$
und für L-Limonen $[\alpha]_D = -105°$.

A. Die Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{Cl}$.

Dieselben wurden nach dem von Wallach [1]) angegebenen Verfahren bereitet. Es kam dabei jedoch nur Aethylnitrit in Anwendung. Vorzügliche Ausbeuten lassen sich nur dann erzielen, wenn mit sehr kleinen Portionen zur Zeit gearbeitet wird. Bei Anwendung von 15—30 ebem

---

1) Gleich nach der Rectification zeigte das Oel für sich, d. h. ohne Lösungsmittel, eine Ablenkung des Natriumlichtes von 102.7°. Danach wäre $[\alpha]_D = 121.3°$. Es war also zu ermitteln, ob das Oel sich in der Zeit bis zur zweiten Bestimmung, welche nach einigen Monaten vorgenommen wurde, sich zum Theil inactivirt hatte, oder ob das Lösungsmittel einen Einfluss auf die opt. Activität der Substanz ausübt. Diese dritte Bestimmung wurde wieder einige Zeit nach der zweiten vorgenommen.

S = 4.9498	t = 15°
L(Chl) = 17,2144	l = 2 dm
p = 22,337 Proc.	α = −57,66°
d = 1,278	$[\alpha]_D$ = 101,01°.

Der Kohlenwasserstoff ohne Lösungsmittel zeigte in einer Röhre von 1 dm Länge bei 15° eine Dehnung von $\alpha = -89,71°$. Spec. Gew. 0,869. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = -103,23°$.

Es ist ersichtlich, dass Chloroform nur geringen Einfluss auf das Drehungsvermögen des L-Limonens ausübt. Die Zunahme des spec. Gewichts, sowie die Abnahme der spec. Drehung zeigen, dass sich das L-Limonen langsam, aber doch recht bemerkbar verändert

2) Annalen, Bd. 252 p. 145.

1) Annalen Bd. 252 p. 109.

Limonen[2]) zur Zeit wurden folgende Ausbeuten erhalten:

1) Aus 250 g R-Limonen 164 g Nitrosochloride.
2) Aus 500 g » » 347 g »
3) Aus 160 g L-Limonen 110 g »

Wallach[3]) hat gezeigt, dass das auf diese Weise erhaltene Nitrosochlorid nicht ein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge zweier Isomere, von denen das eine, das α-Nitrosochlorid, in Aether leicht löslich, das andere, β-Nitrosochlorid genannt, hingegen schwer löslich ist. Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Aether wurden diese α- und β-Verbindungen leicht getrennt. Die Reinigung durch die Chloroformlösung[4]) wurde nur am β-Nitrosochlorid vorgenommen, und hier auch nur dann, wenn es darauf ankam, ein sehr reines β-Nitrosochlorid zu erhalten.

Von den 164 g gemischter Nitrosochloride waren nur 35 g in Aether schwer löslich, von den 347 g nur 87 g: in ersterem Falle also circa 21 Proc., in letzterem Falle circa 25 Proc. α-Nitrosochlorid entsteht also vorwiegend.

Das Rohproduct ist leicht zersetzlich. Nach einigen Wochen tritt ein eigenthümlicher Carvolgeruch[5]) auf, und

---

2) Hierunter ist nicht möglichst reines Limonen zu verstehen, sondern das schon besprochene Ausgangsmaterial.

3) Annalen Bd. 252 p. 108 etc.

4) Vergl. Annalen Bd. 252 p. 109.

5) Die bei der Krystallisation zu ertragenden Verluste durch Zersetzung waren recht bedeutend und lenkten daher die Aufmerksamkeit besonders auf sich. Der erste Gedanke, welcher nahe lag, war der, dass die Bestandtheile der Salzsäure ihre Lage im Molecul geändert und dass ein Hydrochlorcarvoxim sich gebildet habe. Diese Vermuthung schien dadurch bestätigt, dass die dicke, rothe Flüssigkeit, obgleich neutral, mit conc. Natronlauge geschüttelt, sehr leicht Salzsäure abspaltete. Der Versuch eine Benzoylverbindung darzustellen gelang, aber mit sehr schlechter Ausbeute. Aus Alkohol umkrystallisirt, resultirten kleine Prismen, welche bei 92—93°*) schmolzen. Wegen der sehr geringen Ausbeute schien diese Erklärung ungenügend.

*) Benzoylcarvoxim schmilzt nach Goldschmidt bei 95°. Berichte, Bd. 18 p. 1730.

das Krystallpulver färbt sich und zerfliesst. In Lösung geht diese Zersetzung noch viel schneller vor sich. So war z. B. nach einer Woche aus einer Chloroformlösung kein Nitrosochlorid vermittelst Alkohol auszufällen. Bei Sommertemperatur war eine Benzollösung schon nach zwei Tagen zersetzt.

α-Nitrosochlorid.

Die aus Aether so schön krystallisirenden α-Verbindungen sind zuerst von Wallach beschrieben worden. Die näheren krystallographischen Daten sind kürzlich veröffentlicht worden von P. Beyer in einer Abhandlung über »Krystallographische Untersuchungen von Terpenderivaten« [6]).

R-Limonen-α-Nitrosochlorid [7]).

Die Zersetzungserscheinungen sind besonders an diesem Körper beobachtet worden. Es hat sich ergeben, dass die von den schönen Krystallen der α-Verbindung einge-

---

Der die Zersetzung begleitende Carvolgeruch brachte sodann den Gedanken nahe, die Reaction könnte grössten Theils weiter verlaufen sein als zuerst angenommen worden. Sollte dies der Fall sein, so müssten sich im Zersetzungsproduct neben Carvol Hydroxylamin und Salzsäure befinden. Das zersetzte Nitrosochlorid wurde deshalb mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und in dem wässrigen Filtrat Hydroxylamin vermittelst Fehlingscher Lösung nachgewiesen. Bei einem Versuche, wo reines R-Limonen-α-Nitrosochlorid in chloroform-alkoholischer Lösung mit etwas Wasser der freiwilligen Zersetzung überlassen wurde, schied sich salzsaures Hydroxylamin in schönen Krystallnadeln aus und konnte als solches leicht nachgewiesen werden. In der öligen Flüssigkeit konnte ebenfalls leicht Carvol nachgewiesen werden und zwar vermittelst Phenylhydrazin. Die gelblich gefärbten Nadeln des Hydrazons schmolzen nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 102°**).

6) Wissenschaftliche Beilage zum Jahresbericht des Elisabeth-Gymnasiums, Breslau. Ostern 1890.

7) Vergl. Annalen, Bd. 252, p. 111.

**) Carvolhydrazon schmilzt nach Goldschmidt bei 106°. Berichte, Bd. 17 p. 1578.

schlossene Mutterlauge Ursache der leichten Zersetzlichkeit der Nitrosochloride ist [8]).

L-Limonen-α-Nitrosochlorid [9]).

Bei einem Krystallisationsversuche wurde nicht die gewöhnliche Krystallform erhalten, sondern Krystalle, welche lang prismenförmig verzerrt waren. Dieselben schmolzen bei 101°. Beim Umkrystallisiren wurden sie wieder in der gewöhnlichen Form erhalten. Es zeichnen sich die Prismen durch grössere Beständigkeit gegenüber den nach der Basis tafelförmig ausgebildeten Krystallen aus. Dieselben erhielten sich bis dahin mehrere Monate lang, sogar bei warmem Wetter.

Dipenten-α-Nitrosochlorid [10]).

Wurde synthetisch aus den beiden activen α-Nitrosochloriden dargestellt. Wiederholte Versuche, diesen Körper

8) Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Nitrosochloride in Lösung muss die Krystallisation derselben möglichst beschleunigt werden. Aber gerade in dieser schnellen Krystallisation liegt eine weitere Gefahr für die Existenz, resp. Beständigkeit der Krystalle wie des Körpers selbst. Es zeigt sich dies in der Art und Weise wie die Zersetzung erfolgt.

Vor allen sind es die grösseren Krystalle, welche zuerst Zersetzung erleiden. Es wird ein kleiner trüber Punkt im Inneren des Krystalles bemerkbar. Mit der Zeit dehnt sich die angegriffene Stelle aus und zwar in Richtungen parallel den Prismenflächen m. Zum Durchbruch kam es meistens auf der unteren Basis, auf welcher der Krystall aufgewachsen war. Die heraustretende Flüssigkeit ist zuerst klar syrupös, und hat einen nicht unangenehmen Carvolgeruch. Es ergiebt sich hieraus, dass bei dem schnellen Wachsthum der schönen, grossen Krystalle Mutterlauge eingeschlossen wird und nachher zersetzend auf den Krystall einwirkt, dabei die Richtung der zonaren Structur des Aufbaues verfolgend. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren lassen sich jedoch Krystalle erzielen, welche sich vier Wochen, kleinere, welche sich acht und auch zwölf Wochen schön halten.

9) Vergl. Annalen, Bd. 252 p. 111.

10) Vergl. Annalen, Bd. 252 p. 124.

in messbarer Form zu erhalten, misslangen, es entstanden immer nur Krystallkrusten.

Im Unterschiede von der daraus dargestellten Nitrolaminbase zeichnet sich das Dipenten-α-Nitrosochlorid durch grössere Löslichkeit seinen Componenten gegenüber aus. Der Schmelzpunkt[11]) dieses Körpers ist bei 103—104° angegeben. Beobachtet man aber genau, so wird man wahrnehmen, dass der eigentliche Schmelzpunkt bei 78° liegt[12]).

β-Nitrosochloride.

Zur Reindarstellung derselben wurde der im Aether unlösliche Rückstand in Chloroform gelöst und mit Alkohol fractionsweise gefällt. Diese Methode ist jedoch mit grossen Verlusten verknüpft.

R-Limonen-β-Nitrosochlorid[17]).

Aus Chloroform, dem besten Lösungsmittel, kann man nur schlecht Krystalle erzielen wegen des hohen spec. Ge-

11) Annalen, Bd. 252 p. 125.

12) Bei dieser Temperatur verflüssigt sich das Nitrosochlorid und die zusammengeflossene Masse erstarrt sofort krystallinisch. Diese schmilzt erst wieder bei 103—104° und bleibt dann flüssig. Die Erscheinung, dass der Schmelzpunkt einer Dipentenverbindung niedriger liegt als der der correspondirenden Limonenverbindungen steht nicht allein da. Wo die activen Componenten schöne ausgeprägte Krystalle liefern, ist das synthetische inactive Product fast regelmässig weniger gut, ja schlecht krystallisirbar, und der Schmelzpunkt liegt häufig niedriger. Diese Beobachtungen sind hauptsächlich an neuerem Material gesammelt. Eine Erklärung für diese sonderbare Erscheinung eines doppelten Schmelzpunktes am Dipenten-nitrosochlorid wäre die folgende:

Es ist ja bekannt, dass beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Quantitäten von Limonen-nitrosochlorid dies in Carvoxim übergeführt wird. Tilden hat auf diese Weise zuerst »Nitroso-hesperiden«[13]) dargestellt. Goldschmidt[14]) hat gezeigt, dass durch Umlagerung der Salzsäure sich salzsaures Carvoxim als Zwischenproduct bildet.

13) Journ. Chem. Soc., 1877 Vol. 1. p. 554.

14) Ber. Bd. 18 p. 2272.

wichtes des Lösungsmittels. Lässt man kleine Quantitäten einer Chloroformlösung in einem grossen Kolben langsam verdunsten, so bilden sich schöne lange Prismen. Aus Benzol krystallisirt es in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen, welche sich lange unzersetzt erhalten und bei 100° schmelzen.

L-Limonen-β-Nitrosochlorid[17]).

Unterscheidet sich von der R-Verbindung nur durch entgegengesetztes Drehungsvermögen.

Dipenten-β-Nitrosochlorid[19]).

Mischt man die Chloroformlösungen gleicher Gewichtstheile der activen β-Nitrosochloride, so lässt sich aus der gemischten Lösung auf Zusatz von Alkohol kein Dipenten-β-Nitrosochlorid fällen. Es zeichnet sich in diesem Falle die

---

Der Schmelzpunkt der activen α-Nitrosochloride[15]) ist bei 103—104° angegeben, der der activen Carvoxime[16]) bei 72°, also verhältnissmässig viel tiefer. Das einmal geschmolzene active Nitrosochlorid bleibt flüssig. Das inactive Carvoxim[17]) schmilzt bei 93°. Liegt der eigentliche Schmelzpunkt des inactiven α-Nitrosochlorides aber bei 78°, so wird dasselbe nach dem Schmelzen, resp. nach der Umsetzung in inactives Carvoxim, naturgemäss wiederum erstarren. Bei 103—104° wird muthmasslich der Schmelzpunkt des gebildeten inactiven salzsauren Carvoxims[18]) liegen. Dass alle »Nitrosochloride der Terpene und Terpenderivate« in der Nähe von 100° schmelzen, darauf hat Wallach[17]) schon früher aufmerksam gemacht. Nach den neueren Erfahrungen an inactiven und activen Verbindungen der Limonenreihe, welche oben in Kürze angedeutet sind, kann es aber nicht auffallen, dass das inactive α-Nitrosochlorid eine Ausnahme macht. Sein Isomeres, das inactive salzsaure Carvoxim, scheint sich aber wiederum der Regel zu fügen.

---

15) Annalen, Bd. 252, p. 111.
16) Annalen, Bd. 246, p. 227.
17) Annalen, Bd. 252, p. 112.
18) Actives salzsaures Carvoxim zersetzt sich bei 100°. Ber. 18 p. 1731.
19) Noch nicht beschrieben.

Dipentenverbindung wiederum durch grössere Löslichkeit aus, als den activen Componenten zukommt.

Beim Verdunsten der chloroform-alkoholischen Lösung wurden zwei verschiedene Körper erhalten. Der zuerst auskrystallisirte in flockigen Krystallnadeln, welche in Aether sehr schwer löslich sind, aus der ätherischen Lösung in gleicher Form wieder erhalten wurde und bei 101° schmilzt. Der zweite krystallisirte aus der Mutterlauge des ersteren in Krystalltafeln, ist in Aether leicht löslich, krystallisirt aus Aether sehr schön und schmilzt bei 75—76°. Beide Körper sind optisch inactiv. Der in Aether leicht lösliche Körper unterscheidet sich von Dipenten-α-Nitrosochlorid durch sein grösseres Krystallisationsvermögen. Auch erstarrt derselbe nicht wieder nach einmal eingetretenem Schmelzen. Beim sorgfältigen Erhitzen verhält er sich relativ stabil: bei 150° zeigen sich kaum Spuren von Zersetzung.

B. Die Nitrol-Anilide, $C_{10}H_{16}<^{NO}_{NHC_6H_5}$.

Dass bei der Addition von Nitrosylchlorid zu Limonen zwei Nitrosochloride entstehen, kann gerade nicht überraschen. Bei der weiteren Behandlung dieser α- und β-Nitrosochloride mit Basen durfte man, nach Analogiefällen urtheilend, erwarten, dass jeder dieser Körper durch Substitution eine Nitrolaminbase zu liefern im Stande sei. Dem ist nicht so. Die Sache verhält sich auffallenderweise anders. Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, liefert das α-Nitrosochlorid bei der Behandlung z. B. mit Anilin zwei Anilide: ein α- und ein β-Anilid. Das β-Nitrosochlorid liefert ebenfalls zwei Anilide, und zwar sind die aus beiden Nitrosochloriden entstandenen α- und β-Anilide, wie Wallach [1]) schon vermuthete, wie durch die nachstehende Arbeit aber erst sicher erwiesen worden ist, identisch. Durch

1) Annalen, Bd. 252, p. 113.

Mischung von rechts und links α-Anilid, sowie von rechts und links β-Anilid entstehen α- resp. β-Dipentenanilid. Den sechs Nitrosochloriden entsprechen also sechs Nitrolaminbasen, in ihrer Entstehung, aber nicht in der Art und Weise, wie dies von vorne herein zu erwarten war.

Zum Zwecke der Darstellung wurde nach folgender Methode gearbeitet: Je 20 g des zweimal umkrystallisirten α-Nitrosochlorides wurden mit 20 cbcm Anilin und 30 cbcm Alkohol im Kolben übergossen und am Rückflusskühler unter beständigem Umrühren bis zum Eintritt der Reaction erhitzt. Dieselbe verläuft etwas stürmisch und ist bald vollendet. Zu dem erkalteten und vermittelst Wassers kalt gehaltenen Reactionsproducte wird unter Umrühren conc. Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt. Es scheidet sich bald salzsaures Salz massenhaft aus und das Ganze erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach einiger Zeit wird dieser abgesaugt und mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Das schöne weisse Krystallpulver ist das salzsaure Salz des α-Anilides, während das leicht lösliche β-Salz neben salzsaurem Anilin sich in der abgesaugten Mutterlauge befindet. Um das α-Anilid zu gewinnen, wird das Salz im Mörser mit Ammoniak verrieben. Die freie Base wird durch Absaugen und Auswaschen gereinigt, auf Thontellern getrocknet und umkrystallisirt. Zur Gewinnung der β-Base wird die saure alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Es wird hierbei Eis angewandt und nach einigen Stunden ist die Base so weit erstarrt um das freigewordene Anilin absaugen zu können. Das Product ist aber noch höchst unrein, wird aber durch Krystallisation aus Benzol leicht gereinigt.

Wie schon erwähnt, liefert das β-Nitrosochlorid dieselben Producte. Bei der Darstellung ist es aber nothwendig, die doppelte Menge Alkohols anzuwenden, da wegen der grossen Absorptionsfähigkeit des β-Nitrosochlorides die einfache Menge Alkohols nur einen dicken Brei bildet, und beim Erhitzen desselben leicht Zersetzung des Nitro-

sochlorides erfolgen würde. Sodann ist es auch rathsam, einen etwas grösseren Ueberschuss von Anilin zu gebrauchen, da das β-Nitrosochlorid nicht so leicht angegriffen wird, wie das α-Nitrosochlorid und ein längeres Erhitzen der Reactionsmasse schädlich wirkt. Werden diese Bedingungen eingehalten, so verläuft die Reaction glatt, und die aus dem β-Nitrosochlorid gewonnenen Producte zeichnen sich durch besondere Reinheit aus.

Die α-Nitrol-Anilide.

Die α-Anilide sind von Wallach[1]) zuerst dargestellt und näher beschrieben worden. Die krystallographische Beschreibung der activen Verbindungen befindet sich in »Krystallographische Untersuchungen von Terpenderivaten« von Beyer[2]). Wie Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und auch spec. Drehung zeigen, sind die aus α- und β-Nitrosochlorid gewonnenen α-Anilide identisch.

Das aus β-Nitrosochlorid gewonnene Product zeichnet sich vor dem aus α-Nitrosochlorid gewonnenen durch grössere Reinheit, resp. Farblosigkeit aus. Letzteres ist fast immer gelblich gefärbt, während ersteres farblos erhalten wird. Bei der Umsetzung von Nitrosochlorid mit Anilin entsteht das α-Anilid vorzugsweise: circa 80 Proc. der Ausbeute ist α-Anilid, gegen 20 Proc. β-Anilid. Rechts- wie Links-Limonen-α-nitrol-anilid schmelzen bei 112 bis 113°. Sie lösen sich leicht in der Kälte in der zwei und ein halb fachen Gewichtsmenge Methylalkohol und krystallisiren aus dieser Lösung in schönen Tafeln. In Eisessig lösen sie sich leicht, in der Wärme werden sie aber durch Wasser wieder gefällt. Die Rechts- und Links-Basen unterscheiden sich nur durch entgegengesetztes Drehungsvermögen.

---

1) Annalen, Bd. 252 p. 120 und 126.

2) Wissenschaftliche Beilage zum Jahresbericht des Elisabeth-Gymnasiums, Breslau, Ostern 1890.

R-Limonen-α-Nitrolanilid aus α-Nitrosochlorid.

S	= 2,7312	t = 18,8°
L(Chl)	= 29,6302	l = 2 dm
p	= 8,439 Proc.	α = + 24,68°
α	= 1,437	$[\alpha]_D$ = + 101,75°.

R-Limonen-α-Nitrolanilid aus β-Nitrosochlorid.

S	= 2,3176	t = 19,2°
L(Chl)	= 30,4541	l = 2 dm
p	= 7,071 Proc.	α = + 20,81°
d	= 1,439	$[\alpha]_D$ = + 102,25°.

Folgende, nicht veröffentlichte, Resultate von Prof. Wallach beziehen sich auf die α-Anilide

aus α-Nitrosochlorid $[\alpha]_D$ = + 102,19°
aus β-Nitrosochlorid $[\alpha]_D$ = + 100,6°

L-Limonen-α-Nitrolanilid aus α-Nitrosochlorid.

S	= 2,2045	t = 19,4°
L(Chl)	= 27,8100	l = 2 dm
p	= 7,344 Proc.	α = — 21,66°
d	= 1,437	$[\alpha]_D$ = — 102,62°

Dipenten-α-Nitrolanilid[2])

ist sehr leicht durch Mischung der Lösungen der activen Componenten darzustellen. Es krystallisirt in schönen wasserhellen Tafeln und schmilzt bei 126°. Eine krystallographische Beschreibung dieses Körpers wird in nächster Zeit erfolgen.

Die β-Nitrol-anilide.

Diese Körper sind ebenfalls von Wallach[1]) zuerst dar-

2) Annalen, Bd. 252 p. 121 und 126.

gestellt und beschrieben worden. Dieselben lassen sich durch die gewöhnlichen Lösungsmittel schlecht reinigen, da ihnen immer Anilin anhaftet. In Benzol und Ligroin besitzt man aber die Mittel, die activen β-Anilide sehr leicht rein darzustellen. Das noch mit Anilin durchtränkte β-Anilid wird am Rückflusskühler in der dreifachen Gewichtsmenge Benzol gelöst. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil des β-Anilides aus. Nachdem das Benzol grösstentheils verdunstet, wird durch Ligroin alles noch in Lösung gebliebene β-Anilid gefällt, während Anilin in Lösung bleibt. Das β-Anilid lässt sich auf diese Weise quantitativ und spielend leicht reinigen. Aus Alkohol ev. kann es dann leicht vollends gereinigt werden.

Mit der gleichen Gewichtsmenge Aether übergossen wird es kaum feucht, derselbe wird von den porösen, filzigen Krystallen vollkommen absorbirt. Es ist in Aether sehr schwer löslich, löslich in dem vierfachen Gewichtstheile heissen Alcohols, in Chloroform verhältnissmässig leicht löslich. In heissem Benzol ist es leicht, in kaltem schlecht, in Ligroin gar nicht löslich. Aus all diesen Lösungsmitteln krystallisirt es gleich schlecht. Der gereinigte schön weisse, aus filzigen Nadeln bestehende Körper schmilzt bei 152°. Aus Eisessiglösung wird es durch Wasser nicht gefällt, ist also eine stärkere Base als das α-Anilid.

Die Rechts- und Links-β-Basen unterscheiden sich von einander nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen, und zwar dreht die aus R-Limonennitrosochlorid gewonnene nach links und die aus L-Limonen-nitrochlorid gewonnene nach rechts. Die β-Anilide zeigen also ein den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen entgegengesetztes Drehungsvermögen.

R-Limonen-β-Nitrolanilid aus β-Nitrosochlorid.

S	=	1,8393
L (Chl)	=	33,9881
p	=	5,133 Proc.
d	=	1,447
t	=	19,4°
l	=	2 dm
α	=	$-13,28^0$
$[\alpha]_D$	=	$-89,39^0$.

L-Limonen-β-Nitrolanilid aus α-Nitrosochlorid.

S	=	1,8426	t	= 19,4°
L (Chl)	=	28,2790	l	= 2 dm
p	=	6,117 Proc.	α	= $+15,40^0$
d	=	1,444	$[\alpha]_D$	= $+87,17^0$.

Folgende, nicht veröffentlichte, Resultate von Prof. Wallach beziehen sich auf β-Anilide, dargestellt aus:

R-Limonen-α-Nitrosochlorid $[\alpha]_D = -88,33^0$
R-Limonen-β-Nitrosochlorid $[\alpha]_D = -89,00^0$.

C. Die Nitrol-Nitroso-Anilide, $C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{N(NO)C_6H_5}$

Die α-Nitrol-Nitroso-Anilide.

Zur Darstellung der α-Nitrol-nitrosoanilide werden 10 g des betreffenden α-Nitrol-anilides in 50 cbcm Eisessig unter Anwendung von Wärme gelöst, und zu der nicht mehr zu warmen Flüssigkeit wird eine Lösung von 2,6 g Natrium-Nitrit in 20 cbcm Wasser im langsamen Strom unter Umrühren hinzugesetzt. Sogleich beginnt die Ausscheidung der Nitrosoverbindung. Man setzt das Gefäss zum Erkalten auf Eis, saugt ab und wäscht den weissen Rückstand mit etwas Alkohol nach. Die Ausbeute ist quantitativ.

Geringe Mengen, welche noch im Eisessig gelöst sind, können vermittelst Wassers gefällt werden, sind aber unrein. In dreifachen Gewicht heissen Alkohols gelöst scheidet es sich beim Erkalten sofort als weisse stumpfe Nadeln aus. Aus kalter alkoholischer Lösung krystallisirt es in dornenartigen Bündeln.

Das α-Nitrol-nitroso-anilid schmilzt bei 142° unter Zersetzung. In viel Eisessig ist es in der Kälte farblos löslich. Es löst sich in etwa der zehnfachen Menge Aether oder Benzol. In conc. Salpetersäure ist die Nitrosoverbindung in der Kälte löslich. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, welche in Alkohol löslich sind. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieben jedoch nur amorphe Massen zurück. In alkoholischer Lösung addirt die Nitrosoverbindung augenscheinlich Salzsäure, es konnten aber keine krystallinischen Producte erhalten werden.

R-Limonen-α-Nitrol-Nitroso-Anilid.

Die spec. Drehung der α-Verbindung ist im Sinne des α-Nitrol-anilides, aus welchem dieselbe dargestellt ist, nur beträchtlich abgeschwächt wie aus folgenden Zahlen ersichtlich.

S	= 1,0708	t	= 19,8°
L (Chl)	= 24,3722	l	= 2 dm
p	= 4,208 Proc.	α	= + 3,13°
d	= 0,805	$[\alpha]_D$	= + 46,20°.

Eine Stickstoffbestimmung dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1986 g gaben 26,4 cbcm Stickgas bei 17° 742 mm Barom. entsprechend 0,029845 g N.

Berechnet	Gefunden
14,67 Proc.	15,02 Proc.

L-Limonen-α-Nitrol-Nitroso-Anilid.

Die Eigenschaften der L-Verbindung entsprechen genau denen der R-Verbindung mit Ausnahme des entgegengesetzten Drehungsvermögens.

S	= 1,1072	t	= 19,8°
L (Chl)	= 24,6932	l	= 2 dm
p	= 4,291 Proc.	α	= — 3,30°
d	= 0,804	$[\alpha]_D$	= — 47,82°

Dipenten-αNitrol-Nitroso-Anilid.

Aus der Mischung der Lösungen gleicher Gewichtstheile der activen Componenten krystallisirt die Dipentenverbindung. Die Dipentenverbindung ist schwerer löslich als die Limonenverbindungen, krystallisirt auch besser als diese und zwar in spitzen dreieckigen Tafeln. Schmilzt bei 147 u. Z.

Die β-Nitrol-Nitroso-Anilide.

Zur Darstellung der β-Nitroso-anilide erleidet die vorhin erwähnte Methode eine geringe Modification. Verfährt man mit dem β-Anilid wie mit der α-Base, so erhält man beim Fällen mit Wasser harzige, schmierige Producte. Man verfährt am besten folgendermassen. Das β-Nitrolanilid wird im Mörser mit etwas conc. Salzsäure angerieben und dann in viel Wasser aufgelöst. Die schwachsaure Lösung wird mit Eis versetzt und zu derselben die stark verdünnte Lösung von Natrium-Nitrit hinzugegossen. Die Nitrosobase scheidet sich in Flocken aus, wird gewaschen und im Mörser mit Ammoniak [1]) verrieben, um vorhandene Spuren von Salzsäure zu entfernen. Das nochmals ge-

1) Unterlässt man die Behandlung mit Ammoniak, so resultirt ein mit Chlor verunreinigtes Product. Dass aber kein salzsaures Salz vorlag, zeigte folgende Chlorbestimmung:

0,1874 g Substanz gaben 0,0662 AgCl = 0,0093 Cl.

Berechnet für das salzsaure Salz 11,01 Proc.

Gefunden 0,49 Proc.

Der mit Chlor verunreinigte Körper schmilzt wie der chlorfreie bei

waschene, und auf Thontellern getrocknete Product wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Diese Nitroso-anilide sind wegen ihres guten Krystallisationsvermögens von grosser Wichtigkeit. Es sind dies die ersten β-Anilinverbindungen des Limonens, welche krystallographisch definirbar sind. Gerade die krystallographische Kenntniss[2]) der β-Verbindungen der Limonene ist von Bedeutung für die Erkenntniss der eigenen Isomerieverhältnisse dieser Gruppe.

Aus Alkohol krystallisiren die β-Nitroso-anilide in kleinen aber schönen Prismen, welche etwas gelblich gefärbt sind und bei 136° unter Zersetzung schmelzen. Die β-Nitrol-nitroso-anilide unterscheiden sich auch darin von den α-Verbindungen, dass sie polarisirtes Licht nicht in dem Sinne drehen wie die Nitrol-anilide, aus welchen sie dargestellt sind, sondern im Sinne der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe. Es findet somit hier eine Rückkehr zu dem ursprünglichen Drehungsvermögen statt.

R-Limonen-β-Nitrol-Nitroso-Anilid.

Das für diese Verbindung specifisch Charakteristische ist ihr Drehungsvermögen. Die spec. Drehung berechnet sich aus folgenden Zahlen:

S	= 0,8258	t = 18,3°
L (Chl)	= 21,9130	l = 2 dm
p	= 3,631 Proc.	α = + 6,03°
d	= 1,465	$[\alpha]_D$ = + 56,67°.

135° u. Z., jedoch wird die spec. Drehung dadurch etwas herabgedrückt.

S	= 0,8210	t = 19,8°
L (Chl)	= 19,0355	l = 2 dm
p	= 4,134 Proc.	α = + 3,50°
d	= 0,804	$[\alpha]_D$ = + 52,65°

und für das R-Limonen-β-Nitrolnitrosoanilid. $[\alpha]_D$ = + 56,67

2) Dieselbe ist bis dahin auf die β-Nitrolpiperidide beschränkt. Vergl. Annalen, Bd. 252 p. 116, sowie P. Beyer, „Krystallographische Untersuchungen der Terpenderivate“ p. 12.

Eine Stickstoffbestimmung dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2934 g gaben 34,6 cbcm Stickgas bei 14,6° und 750 mm Barometerstand, entsprechend 0,04004358 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3O_2$	14,67 Proc.
Gefunden	13,64 Proc.[3]).

L-Limonen-β-Nitrol-Nitroso-Anilid.

Unterscheidet sich von der Rechts-Verbindung nur durch sein entgegengesetztes Drehungsvermögen.

S	= 0,7296	t	= 19,8°
L(Chl)	= 23,4174	l	= 2 dm
p	= 3,021 Proc.	α	= −2,65°)
d	= 0,801	$[\alpha]_D$	= −54,75°[4]).

Vergleicht man die für $[\alpha]_D$ gefundenen Zahlen für die α- und β-Nitroso-anilide, so wird es auffallen, dass $[\alpha]_D$ für letzten grösser ist und zwar um nicht ganz 10°. Es ist dies der erste derartig bekannte Fall.

Dipenten-β-Nitrol-Nitroso-Anilid.

Dieses wurde synthetisch dargestellt aus den activen Componenten. In den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich und krystallisirt schlecht. Es schmilzt bei 129°.

Es macht sich auch hier die beim Nitrosochlorid erwähnte Regelmässigkeit bemerkbar. Die activen β-Nitrosobasen krystallisiren verhältnissmässig gut, die inactive Verbindung krystallisirt sehr schlecht und hat einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die activen Basen. Bei den α-Nitrosoaniliden ist das Verhältniss ein entgegengesetztes.

---

3) Da diese Bestimmung am Schluss der Arbeit vorgenommen und kein Analysenmaterial mehr vorräthig noch leicht zu verschaffen war, musste auf ein besser stimmendes Resultat Verzicht geleistet werden.

4) Das Rohproduct war nicht mit Ammoniak behandelt worden, also nicht ganz Cl-frei.

D. Salzsäureadditionsproducte zu den Nitrol-Aniliden,

$$C_{10}H_{16}<\begin{matrix}NO\\NH\,C_6H_5\end{matrix}\,.\,HCl.$$

Der angenommenen Formel des Limonens gemäss enthalten alle in dieser Abhandlung bis dahin erwähnten Verbindungen noch eine ungesprengte Doppel-Bindung. Schon bekannte Limonen-, resp. Dipenten-Verbindungen, in welchen man beide Doppel-Bindungen als gesprengt zu betrachten hat, sind das Terpin, die Tetrabromide, Dipentendichlorhydrat, Dipentenhydrochlornitrosat und die daraus gewonnenen Hydrochlornitrolaminbasen, das Hydrochlornitrol-anilid und das Hydrochlornitrolpiperidid. Die activen Limonenderivate des Hydrochlornitrolanilins und des Hydrochlornitrolbenzylamins, welche im zweiten Theile dieser Abhandlung beschrieben werden sollen, waren ebenfalls schon dargestellt worden, ehe die hier zu besprechenden Salzsäureadditionsversuche vorgenommen wurden. Die zuletzt erwähnten Körper sind aus den Hydrochlornitrosaten der activen Limonene dargestellt worden und es hatte sich dabei ergeben, dass sich nach dieser Methode nur je ein Hydrochlornitrolanilid aus R- und L-Limonen-Hydrochlornitrosat bildet und nicht zwei Isomere, wie dies bei der Umsetzung von Limonennitrosochlorid mit Anilin der Fall ist. Sodann hat ein Salzsäureabspaltungsversuch am Dipentenhydrochlornitrolanilid es wahrscheinlich gemacht, dass hierbei die isomeren chlorfreien α- und β-Nitrolanilide entstehen. Es war deshalb wichtig, zu untersuchen, zu welchen Resultaten man bei der Addition von Salzsäure zu den α- und β-Nitrolaniliden gelangen würde: ob hierbei aus beiden chlorfreien Isomeren dasselbe Salzsäureadditionsproduct entstände oder ob hierbei sich zwei verschiedene Producte bildeten, den Nitrolnitrosoaniliden analog.

Salzsäureaddition zu den α-Nitrol-Aniliden.

R-Limonen-α-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid.

Die Salzsäureaddition wurde so vorgenommen, dass in

die methyl-alkoholische Lösung von R-Limonen-α-nitrolanilid gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Eine heftige Reaction [1]) und starke Wärmeentwickelung wurde dabei möglichst vermieden. Nach mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäss wurde zur Vertreibung des Alkohols geschritten. Der mit Salzsäure gesättigte Methylalkohol verdunstet höchst langsam. Es wurde die Lösung deshalb unter vermindertem Druck gesetzt und vermittelst einer Capillare ein Luftstrom durch die Lösung gesaugt. Hierbei erfolgt auch bald eine Ausscheidung eines weissen Krystallpulvers. Dieses wurde mit Ammoniak im Mörser verrieben, die freigesetzte Base gewaschen, getrocknet und aus Alkohol krystallisirt. Die Krystalle

1) Bei einem Versuche wurde beim Einleiten der Salzsäure die alkoholische Lösung überhitzt und es schied sich ein weisses Krystallpulver aus, welches als Chlorammonium erkannt wurde. Da aus der alkoholischen Lösung auch nach längerer Zeit nichts krystallisirte, wurde dieselbe in Eiswasser gegossen und mit Ammoniak die Base gefällt. Dieselbe blieb jedoch weich und aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte dieselbe nicht krystallinisch erhalten werden. Aus der ätherischen Lösung fiel beim Einleiten von Salzsäure ein weisses Krystallpulver, doch wurde dasselbe schon nach wenigen Minuten klebrig und zerfloss. Es lag die Vermuthung nahe, dass beim zu heiss werden der alkoholischen Lösung durch die Einwirkung der Salzsäure Hydroxylamin abgespalten und dieses vielleicht durch die vorhandene Base zu Ammoniak reducirt worden sei und sich als Chlorammonium ausgeschieden habe. Die zähflüssige Base also, welche zurückgeblieben, wäre also als eine Ketobase aufzufassen. Ein Versuch, diesen Körper mit Hydroxylamin zu condensiren, um so wieder zu der ursprünglichen Base zurückzugelangen, misglückte, wenigstens insofern, als sich keine krystallinischen Producte bildeten. Doch soll dieser Versuch nicht als endgültig zu betrachten sein.

Es mag hier erwähnt werden, dass schon früher Versuche angestellt worden waren, Ketobasen aus dem Dipentenhydrochlornitrolanilid, sowie aus dem R-Limonen-α-nitrolanilid vermittelst Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu gewinnen. Diese Versuche ergaben ebensowenig erfreuliche Resultate. Die Versuchsbedingungen mögen immerhin nicht die richtigen gewesen sein.

gaben sich sogleich als die des schon bekannten R-Limonenhydrochlornitrolanilids zu erkennen. Der Schmelzpunkt. bei 115° gefunden, stimmt ebenfalls mit dem des eben erwähnten Körpers überein.

Dipenten-α-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid.

Um jeden Zweifel über die Natur des eben beschriebenen Körpers zu heben, wurden 0,2 g desselben, also des R-Limonen-α-Nitrolanilidhydrochlorid, durch Addition von Salzsäure zu R-Limonen-α-nitrolanilid dargestellt, mit 0,2 g des L-Limonenhydrochlornitrolanilid, aus L-Limonenhydrochlornitrosat dargestellt, in alkoholischer Lösung gemischt. Aus der erkalteten gemischten Lösung fiel die Dipentenverbindung aus. Dieselbe schmolz bei 144°. Hieraus geht also deutlich hervor, dass die durch Salzsäureaddition zum Limonen-α-Nitrolanilid entstandene Verbindung mit der aus Limonenhydrochlornitrosat gewonnenen identisch ist, und dass letztere ebenfalls als eine α-Verbindung zu betrachten ist.

Salzsäureaddition zum β-Nitrol-Anilid.

Es wurden hierbei dieselben Versuchsbedingungen eingehalten, wie dieselben bei der Salzsäureaddition zum α-Anilid beschrieben worden sind. Beim Auflösen des β-Nitrolanilids ist es jedoch nicht nöthig, so viel Methylalkohol anzuwenden, um das Anilid auch in der Kälte in Lösung zu halten, da bei der Einleitung von Salzsäure sich ein Chlorhydrat bildet, welches viel löslicher ist als das freie β-Nitrolanilid.

R-Limonen-β-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid.

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in schönen, sechsseitigen Tafeln, welche beim ersten Blick von den langgezogenen prismatischen Krystallen des Hydrochlornitrolanilides zu unterscheiden sind. Dieselben zeigen meistens zonale Structur. Sie schmelzen bei 78°, also bedeu-

tend tiefer, als die der entsprechenden α-Verbindung. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2336 g Substanz gaben 0,1176 g Ag Cl = 0,0289 Cl.

Für $C_{16}H_{23}ClN_2O$ berechnet 12,04 Proc.

gefunden 12,37 Proc.

Die specifische Drehung ist sehr schwach, bedeutend schwächer als die des chlorfreien β-Nitrolanilides, während die spec. Drehung des Limonenhydrochlornitrolanilides (also α-Verbindung) bedeutend stärker ist als die des entsprechenden chlorfreien α-Nitrolanilides.

S	= 0,5675	t	= 18°
L (Chl)	= 24,7025	l	= 2 dm
p	= 2,245 Proc.	α	= + 0,85°
d	= 1,466	$[\alpha]_D$	= + 12,91°.

Die Drehung ist hier wiederum im Sinne des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes, also entgegengesetzt der des chlorfreien R-β-nitrolanilides. Es zeigt sich hier wieder dieselbe Umkehrung wie beim β-Nitrolnitrosoanilid.

L-Limonen-β-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid.

Die L-Limonenverbindung stimmt mit der Rechtsverbindung in ihren Eigenschaften überein und schmilzt, wie jene, bei 78°.

Das Drehungsvermögen jedoch ist entgegengesetzt.

S	= 0,5904	t	= 18,4°
L (Chl)	= 20,4270	l	= 1 dm
p	= 2,890 Proc.	α	= — 0,53°
d	= 1,466	$[\alpha]_D$	= — 12,51°.

Dipenten-β-Nitrol-Anilid-Hydrochlorid.

Die Dipentenverbindung wurde nach der üblichen Methode synthetisch dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt dieselbe in vierseitigen Prismen. Schmelzpunkt 90°. Hierin unterscheidet sich diese Verbindung sehr leicht von dem Dipentenhydrochlornitrolanilid (also α-Verbindung), welches aus Dipentenhydrochlornitrosat dargestellt werden kann und in kleinen Octaëdern krystallisirt, welche bei 148° schmelzen.

II. Limonen-Monochlorhydrat und Derivate.

In seiner siebenten Abhandlung [1]) bestätigt Wallach die Existenz eines Monochlorhydrates des Limonens und weist hin auf den ungesättigten Charakter desselben, sowie auf dessen Benutzung zur Darstellung neuer Terpenderivate. Auch giebt Wallach Methoden an diese Verbindungen darzustellen, und zwar:

1. Aus dem Kohlenwasserstoff Limonen durch Addition von ein Molecul Salzsäure, und
2. Aus Dipentendichlorhydrat durch Abspaltung von ein Molecul Salzsäure.

»Die Frage, ob die auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen ungesättigten Monochloride und die zugehörigen Nitrosate identisch sind, ebenso die andere, ob das schon von Riban beschriebene Additionsproduct von Dipenten zu ein Molecul Salzsäure sich von dem entsprechend aus Limonen gewonnenen Präparate unterscheidet«, wollte Wallach damals »noch offen lassen«.

Jetzt, nachdem das Verhältniss [2]) der beiden activen Limonene zum Dipenten schon mehrere Jahre lang bekannt ist, und sich auch die Verhältnisse, welche bei der Darstellung der Monochlorhydratadditionsproducte derselben obwalten, vermuthen liessen, mag es wohl an der Zeit sein, den wirklichen Thatbestand klarzulegen.

Limonen-Monochlorhydrate, $C_{10}H_{17}Cl$.

Mit ziemlicher Sicherheit kann man ein actives

1) Annalen, Bd. 245 p. 247.
2) Annalen, Bd. 246 p. 221.

Monochlorhydrat erhalten, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Limonen wird mit metallischem Natrium getrocknet, nöthigenfalls rectificirt, nochmals getrocknet und im trockenen Kolben mit Schwefelsäureverschluss aufgehoben.

Die Salzsäure erzeugt man am besten im Kipp'schen Apparate aus Salmiak (in Stücken) und conc. Schwefelsäure und leitet das entwickelte Gas noch durch conc. reine Schwefelsäure.

Im übrigen benutzt man Fractionskolben, welche für Destillation unter vermindertem Druck hergerichtet sind. Fürs erste kommt statt der Capillare ein Einleitungsrohr zur Anwendung. Alles wird auf's sorgfältigste getrocknet, denn jede Spur von Feuchtigkeit vereitelt den Versuch.

Das Oel wird dann in den Destillationskolben gegeben und in demselben mit dem gleichen Volumen getrockneten Schwefelkohlenstoffs gemischt. Der Kolben wird dann in Eis verpackt und ein Chlorcalciumrohr als Verschluss vorgelegt. Zur vollständigen Sättigung von 100 g Oel sind circa 24 Stunden nothwendig. Es wird sodann das Einleitungsrohr durch die Capillare ersetzt, das Chlorcalciumrohr durch den Recipienten. Unter vermindertem Druck werden dann Schwefelkohlenstoff und überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade abdestillirt. Darauf wird die Operation im Paraffinbade fortgesetzt.

Auf diese Weise wurde z. B. bei einem Versuche aus 207 g R-Limonen bei der ersten Destillation folgende Fractionen gewonnen:

100—101	177 g
101—108	72 g
Zusammen	249 g.

Der Kolbenrückstand war ganz minimal und blieb flüssig. Von Dipentendichlorhydrat war also keine Spur vorhanden und die Ausbeute fast theoretisch quantitativ. Es wurden zu oft wiederholten Malen nicht unbedeutende Mengen von Limonen in das Monochlorhydrat übergeführt und es ent-

stand nie das Dichlorhydrat. Eine andere Erscheinung aber, welche mehrmals beobachtet wurde, soll später noch berücksichtigt werden. Bei der Rectification siedet das Monochlorhydrat bei 97—98° unter circa 11 mm Druck. Der Kolbenrückstand ist bei dieser Operation kaum gelblich gefärbt, ein Zeichen, dass unter den gegebenen Bedingungen die Verbindung ziemlich beständig ist.

R-Limonen-Monochlorhydrat.

Ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem Limonengeruch. Dieselbe siedet bei 97—98° unter 11 bis 12 mm Druck. Das spec. Gewicht ist 0,973 bei 17,8°. Der für das Natriumlicht beobachtete Ablenkungswinkel betrug + 77° im Rohr von 2 dm Länge. Daraus berechnet sich die spec. Drehung $[\alpha]_D = +39{,}5°$.

L-Limonen-Monochlorhydrat.

Dieses stimmt in seinen Eigenschaften mit denen der Rechtsverbindung überein, nur zeigt es entgegengesetztes Drehungsvermögen. Das rectificirte Product siedete bei 95—96°, hatte ein spec. Gewicht von 0,982 bei 16°, das Drehungsvermögen für 2 dm Röhrenlänge betrug — 78,6°. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -40{,}0°$.

Inactives Limonen-Monochlorhydrat.

Bei der Darstellung der activen Limonenmonochlorhydrate war oft stundenlang Salzsäuregas im Ueberschuss durch die Flüssigkeit geleitet worden, ohne dass je Dipentendichlorhydrat dabei entstanden wäre. Nachdem die beiden activen Monochlorhydrate in grösseren Mengen und von vorzüglicher Reinheit dargestellt worden waren, war es natürlich von Interesse, ein Gemenge von gleichen Theilen beider Substanzen herzustellen und dies näher kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurden genau gleiche Gewichtstheile der oben beschriebenen Rechts- und Links-Verbin-

dungen gemischt. Das Product war völlig inactiv, hatte ein spec. Gewicht von 0,982 bei 16,5° und siedete constant bei 98° unter circa 12 mm Druck. Nur im Drehungsvermögen unterscheidet sich dieses Gemenge, denn als solches ist es wohl anzusehen, von seinen Constituenten. Es unterscheidet sich aber von den anderen synthetisch dargestellten Dipentenverbindungen.

In diese nach ihren physikalischen Eigenschaften bestimmte Flüssigkeit wurde trockene Salzsäure mehrere Stunden lang eingeleitet. Dieselbe wurde von vorne herein nicht absorbirt. Als das von Schwefelkohlenstoff und überschüssiger Salzsäure befreite Product destillirt werden sollte siedete es nicht mehr bei 98°, sondern der erste Tropfen kam bei 170° über. Es siedete dann constant bei 177—178° unter 12 mm Druck. Das Destillat erstarrte in der Kälte nicht. Dipentendichlorhydrat hatte sich also nicht gebildet, sondern der inactive Körper hatte sich wie ein Limonen-Monochlorhydrat verhalten, er hatte sich »polymerisirt«.

Chemisches Verhalten der Limonen-Monochlorhydrate.

Unter dieser Ueberschrift mögen einige nicht uninteressante Beobachtungen, welche hauptsächlich am R-Limonen-Monochlorhydrat wahrgenommen wurden, einen Platz finden.

»Polymerisirtes« Limonen-Monochlorhydrat.

In einer früheren Abhandlung[3]) erwähnt Wallach: »Auffallend ist es, dass das Chlorid, welches im Vacuum ursprünglich bei 90° siedet, nachdem es einige Zeit aufbewahrt wurde, einen viel höheren Siedepunkt zeigt. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt.«

Als bei der Darstellung von Monochlorhydrat eine Fraction 100—101°, welche mehrere Wochen gestanden

3) Annalen, Bd. 245 p. 259.

hatte, nochmals rectificirt werden sollte, siedete dieselbe bei 168°. Ungefähr ein Drittel ging bei 170° über, dann stieg das Thermometer plötzlich. Die Vorlage wurde deshalb gewechselt und als die Destillation wieder begann, siedete die Flüssigkeit bei 150°, und fast alles kam unter 155° über. Es wurden also zwei Fractionen erhalten:

I 168—170°
II 150—155°.

Bei der Rectification dieser Fractionen trat nun folgender eigenthümlicher Umstand ein:

Fraction I siedete diesmal zwischen 145—155°,
Fraction II aber zwischen 160—170°.

Eine Verwechselung der Fractionen hatte *nicht* stattgefunden.

Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften ergaben sich folgende Resultate:

Fraction I

Spec. Gewicht = 0,908 bei 20°
$[\alpha]_D = +6{,}2°$.

Fraction II

Spec. Gewicht = 0,951 bei 20°
$[\alpha]_D = +10{,}9°$.

Da sich bei der Destillation Salzsäure abgespalten hatte, lässt sich das herabgedrückte spec. Gew. wohl durch die Gegenwart freien Kohlenwasserstoffs erklären. Die Inactivirung, welche die Werthe für $[\alpha]_D$ schon deutlich genug zeigen, ergab sich auch aus einem anderen Versuche. 20 g eines aus »polymerisirtem« Limonen-Monochlorhydrat dargestellten Hydrochlornitrosochlorids ergaben bei der Umsetzung mit Anilin 18 g des in Benzol unlöslichen, also inactiven Hydrochlornitrolanilids.

Bei der Rectification eines eben dargestellten Monochlorhydrats, welches zuerst glatt übergegangen war, siedete dasselbe erst bei 135°. Das Quecksilber stieg bis 150°. Dann war bis zu einer äusseren Temperatur von 165° nichts mehr überzutreiben. (Bei einer vorsichtigen Destillation

von Monochlorhydrat beträgt der Unterschied zwischen innerer und äusserer Temperatur nur wenige Grade.) Nachdem die Vorlage gewechselt worden war, siedete es wieder bei 135°.

Das spec. Gewicht des Destillates war 0,932 bei 18,2°, $[\alpha]_D$ wurde $= +81{,}1°$ gefunden. Eine eigenthümliche Erscheinung. Doch lässt sich diese hohe spec. Drehung wohl aus der Gegenwart grösserer Mengen activen Limonens erklären. Die Eigenthümlichkeit im Siedepunkt lässt sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass während der Destillation die intra moleculare Umänderung langsam vor sich gehe.

Von diesem veränderten Monochlorhydrat wurden 50 g mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali mehrere Stunden im Paraffinbade am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Oel getrocknet und rectificirt. Bei der Rectification ergaben sich:

Ein sehr geringer Vorlauf,
Fraction 180—182° (ungefähr zwei Drittel)
» 182—190° (» ein »).

Das Destillat war eine klare wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Limonengeruch. Das spec. Gewicht der Hauptfraction betrug 0,852 bei 21,5°. Das spec. Gewicht[4]) von regenerirtem Dipenten ist 0,845 bei 20°. Der Ablenkungswinkel für Natriumlicht in 1 dm Rohr wurde gleich $+71{,}03°$ gefunden. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +81{,}02°$. Für reines R-Limonen ist $[\alpha]_D = +106{,}8°$[5]). Es lag augenscheinlich ein Gemenge von Limonen und Dipenten vor. Beim Bromiren verschluckten 25 cbcm. desselben 15 cbcm Brom. Die Tetrabromide wurden aus aetherischer Lösung mit Alkohol fractionsweise gefällt und die einzelnen Fractionen zum zweiten Male so behandelt oder gleich aus Essigäther krystallisirt. Die schwerlöslichste Fraction

4) Vergl. Annalen, Bd. 245 p. 197.
5) » » Bd. 252 p. 145.

stellte sich heraus als das bei 124° schmelzende Dipententetrabromid, wovon recht schöne Krystalle erhalten wurden. Die leichter löslichen Fractionen ergaben sich wesentlich als Limonentetrabromid und es wurden Krystalle gezüchtet, welche bei 104,5° schmolzen. Das Limonentetrabromid war vorwiegend vorhanden.

Es stellte sich also heraus, dass der Polymerisation eine Zersetzung des Monochlorhydrates unter Salzsäureabspaltung folgt, wobei zugleich eine theilweise Inactivirung des Limonens stattfindet. Einmal scheint Dipenten, ein anderes Mal Limonen vorzugsweise zu entstehen. Wodurch diese auffallende Erscheinung hervorgerufen wird und warum dieselbe nicht zu Ende verläuft, ist noch Geheimniss.

Regenerationsversuche.

Schon die Regenerationsversuche mit dem »polymerisirten« Monochlorhydrat hatten gezeigt, dass das Chlor nicht leicht vollkommen zu entfernen sei. Ein Versuch mit verhältnissmässig reinem Monochlorhydrat bestätigten diese Erfahrung.

Wird Limonenmonochlorhydrat in eine heisse alkoholische Kalilösung gegossen, so fällt sofort ein voluminöser Niederschlag von Kaliumchlorid, aber die letzten Spuren von Chlor lassen sich auch nach anhaltendem Kochen schlecht entfernen. Das mit Wasserdampf übergetriebene und getrocknete Product zeigt bei der Rectification einen zu hohen Siedepunkt. Auch hat das regenerirte Limonen einen Theil seiner optischen Activität eingebüsst. Man müsste mit sehr grossen Quantitäten arbeiten um eine Fraction eines annähernd reinen regenerirten Limonens zu erhalten. Wallach hat ähnliche Erfahrungen bei der Regeneration des Dipentens[6]) aus Dipentendichlorhydrat gemacht. Aehnlich, wenn auch nicht analog, sind die Erfahrungen welche Scheidt[7]) gemacht hat, als er alkoholisches Kali

6) Annalen, Bd. 245, p. 196.

7) Inaugural Dissertation, Erlangen 1890.

auf Limonentetrabromid einwirken liess. Er erhielt hierbei keinen Kohlenwasserstoff, sondern ein Monobromid. Es zeigen diese Versuche dass Halogen, wie Halogenwasserstoff zum Theil sehr fest an Limonen, resp. Dipenten haften.

Monochlorhydrat und Chlor.

Um die Einwirkung von Chlor auf Limonenmonochlorhydrat, analog der Einwirkung von Brom auf[7]) Dipentendibromhydrat ein wenig zu studiren, wurde auf folgende Weise verfahren. 5 g R-Limonenmonochlorhydrat vom Siedepunkt 105—106° (erste Rectification) wurden im gleichen Volum trockenen Schwefelkohlenstoff in einem Fractionskolben gelöst und in die Lösung im directen Sonnenlicht trockenes Chlorgas eingeleitet Das Abflussrohr des Kolbens war mit einem Rückflusskühler verbunden. Beim Einleiten von Chlor spaltete sich sogleich Salzsäure ab, welche sich leicht nachweisen liess. Nach beendigter Reaction wurde der Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck abdestillirt. Das gechlorte Limonenmonochlorhydrat siedete zwischen 175—205°, ebenfalls unter vermindertem Druck. Das Product war und blieb zähflüssig, auch nachdem es wochenlang in der Kälte gestanden hatte. Da nichts festes resultirte wurden keine weiteren Versuche mit diesem Körper angestellt.

Monochlorhydrat und Wasser.

Um das Limonenmonochlorhydrat auf seine Beständigkeit dem Wasser gegenüber zu prüfen, wurde es mit einem gleichen Volumen desselben in einer Glasröhre eingeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt. Der Inhalt wurde zuweilen tüchtig geschüttelt. Lange Zeit war nicht die geringste Spur einer Veränderung[8])

---

8) Wird hingegen Limonenmonochlorhydrat mit Wasser erhitzt, so erfolgt sofort Zersetzung. Es tritt ein starker Limonengeruch auf und das Wasser wird stark sauer.

wahrzunehmen. Nach genau fünfmonatlichem Stehen zeigten sich plötzlich Krystalle von Terpinhydrat[9]), welche in langen schönen Individuen ausgebildet waren.

Die Bildung von Terpinhydrat aus Limonenmonochlorhydrat lässt sich folgendermassen erklären: Es tritt Salzsäure aus und H.OH lagert sich an Stelle derselben an; oder das Chlor des Limonenmonochlorhydrat verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure während sich Hydroxyl anlagert. Jedenfalls entsteht Terpineol, $C_{10}H_{17}.OH$, welches durch Einwirkung der schwachen Salzsäurelösung in Terpinhydrat übergeführt wird. Dass schwache Säuren Terpineol in Terpinhydrat zurückführen, im Gegensatz zur Bildung von Terpineol aus Terpinhydrat durch Abspaltung von Wasser vermittelst starker Säuren hat Wallach[10]) schon früher gezeigt.

A. Die Hydrochlor-Nitrosochloride, $C_{10}H_{17}Cl{<}^{NO}_{Cl}$.

Die Hydrochlornitrosochloride sind den Hydrochlornitrosaten analog constituirt und können deshalb diesen auch

---

9) Terpinhydrat lässt sich aber auch direct aus dem Kohlenwasserstoff Limonen darstellen. Aeltere Angaben hierüber beziehen sich meist auf ein Ausgangsmaterial, welches neben Limonen zugleich Pinen enthält e. g. Citronenöl. Dieselben sind deshalb nicht massgebend. Eine Angabe von Flückiger (Archiv d. Pharmacie, Bd. 222, p. 362) bezieht sich auf Carven, od. R-Limonen des Kümmelöls. Flückiger erhielt Terpinhydrat aber erst nach drei Monaten. Rectificirtes R-Limonen wurde mit Alkohol und verdünnter Salpetersäure, in den Verhältnissen, wie Wallach dieselben zur Darstellung von Terpinhydrat aus Pinen brauchte, gemischt und die Mischung in einer offenen Schale an einem kalten Orte (beständige Temperatur = 0°) bei Seite gesetzt. Nach einer Woche zeigten sich Krystalle von Terpinhydrat. Aus Alkohol wurden dieselben auf Zusatz von Wasser in schönen flachen Prismen erhalten, welche bei 116° schmolzen. Eine nothwendige Bedingung für das Gelingen dieses Versuches ist die niedrige Temperatur, sonst verharzt das Oel ohne dass auch nur die Spur eines Krystalles entstünde.

10) Annalen, Bd. 230, p. 265.

analog dargestellt werden. An Stelle der Salpetersäure tritt Salzsäure. Das Rohproduct fällt aber nicht so körnig aus, wie das Hydrochlornitrosat, lässt sich deshalb auch weniger gut reinigen und ist viel leichter zersetzlich. Es ist in Aether etwas leichter löslich, als das Hydrochlornitrosat, krystallisirt aus der ätherischen Lösung aber nur in kleinkörnigen Krystallen.

R-Limonen-Hydrochlor-Nitrosochlorid.

Das durch Aether gereinigte Product schmolz bei 92—93° ohne Zersetzung, und zeigte eine hohe spec. Drehung.

S	= 0,9445	t	= 13,4°
L(Chl)	= 46,0505	l	= 2 dm
p	= 2,009 p.c.	α	= + 10,33°
d	= 1,480	$[\alpha]_D$	= + 173,71°

Der in der fünfachen Menge Aethers unlösliche Rückstand scheint wesentlich Dipentenverbindung gewesen zu sein, wie aus der spec. Drehung ersichtlich.

S	= 0,9665	t	= 13,6°
L(Chl)	= 31,8305	l	= 2 dm
p	= 2,946 p.c.	α	= + 3,95°
d	= 1,478	$[\alpha]_D$	= + 45,35°

Die activen Limonen Hydrochlornitrosochloride wären also leichter löslich, als die inactive Dipentenverbindung.

L-Limonen-Hydrochlor-Nitrosochlorid

wurde ebenfalls dargestellt. Da auch hier vollkommene Analogie zu erwarten war, wurden keine weiteren Versuche mit diesem Körper angestellt.

Dipenten-Hydrochlor-Nitrosochlorid.

Diesen Körper hat Wallach [1]) zuerst dargestellt, und

1) Annalen, Bd. 245, p. 260.

wie schon erwähnt, die vollkommene Analogie dieser Körperklassen zuerst ausgesprochen und bewiesen. Wie beim Hydrochlornitrosat näher gezeigt werden soll, wird das von Wallach beschriebene »Hydrochlorlimonen-Nitrosochlorid« ebenfalls als Dipentenverbindung aufzufassen sein. — Trotz der Analogie zwischen den Hydrochlornitrosochloriden und den Hydrochlornitrosaten wären erstere schlechte Substitute für letztere, da sie aus der Mutterlauge schlechter ausfallen, und wie schon erwähnt, sich weniger gut halten.

Hydrochlorcarvoxim aus Limonen-Hydrochlor-Nitrosochlorid.

Beim Nehmen des Schmelzpunktes von R-Limonenhydrochlornitrosochlorid wurde die Beobachtung gemacht, dass dieser Körper sich nicht zersetzt, wie das beim Hydrochlornitrosat der Fall ist, sondern noch weit über dem Schmelzpunkt beständig ist. Es war deshalb zu erwarten, dass durch sorgfältiges Erhitzen ein Hydrochlorcarvoxim sich darstellen liess, analog der Darstellung von Carvoxim aus Limonennitrosochlorid nach der Methode von Tilden[1]). Es wurden deshalb kleine Mengen von R-Limonenhydrochlornitrosochlorid in Reagenzcylindern im Wasserbade erhitzt. Beim Eintreten des Schmelzpunktes machte eine Gasentwickelung sich bemerkbar, welche einen stürmischen Verlauf nahm, falls die Reaction nicht durch Abkühlen geschwächt wurde. Die röthliche oder braune Schmelze wurde aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystallblättchen schmolzen bei 115°. Nach einmaliger Krystallisation aus heissem Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 123°.

Obgleich es zur Zeit nicht möglich war, diesen Körper zu analysiren, so machen Darstellungsweise, Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt es doch recht wahrscheinlich, dass hier ein Hydrochlorcarvoxim vorliegt.

---

1) Journ. Chem. Soc.

B. Die Hydrochlor-Nitrosate, $C_{10}H_{17}Cl{<}^{NO}_{O.NO_2}$.

Um diese Körper darzustellen wurde nach folgenden Verhältnissen gearbeitet: 6 cbcm Limonenmonochlorhydrat werden in 12 cbcm Aethylnitrit und 18 cbcm Eisessig gelöst, und zu der Lösung nach und nach 3 cbcm roher Salpetersäure gegeben. Um die Reaction abzuschwächen, wird dieselbe in einer Kältemischung vorgenommen. Das gebildete Hydrochlornitrosat fällt als weisses Krystallpulver aus und wird nach einiger Zeit abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute liess jedoch zu wünschen übrig. Das Hydrochlornitrosat hat jedoch den Vortheil vor dem Hydrochlornitrosochlorid, dass es schwerer löslich ist und deshalb besser ausfällt. Es lässt sich auch leichter auswaschen und länger halten.

Das Limonenhydrochlornitrosat ist verhältnissmässig leicht löslich in Chloroform und lässt sich aus dieser Lösung mit Methylalkohol fällen. Jedoch lässt es sich schwer aus Chlorform krystallisiren wegen des hohen spec. Gewichtes desselben. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln ist es überhaupt schwierig, Krystalle zu züchten.

R-Limonen-Hydrochlor-Nitrosat.

Lässt sich in schönen, perlmutterglänzenden Prismen erhalten. Es schmilzt bei 108° unter vollkommener Zersetzung. Die spec. Drehung ist bedeutend schwächer, als die des Hydrochlornitrosochlorids.

S	= 1,0065	t	= 13,4°
L(Chl)	= 32,9785	l	= 2 dm
p	= 2,961 p. c.	α	= + 5,38°
d	= 1,481	$[\alpha]_D$	= + 61,34°

L-Limonen-Hydrochlor-Nitrosat.

Als Ausgangsmaterial dient L-Limonenmonochlorhydrat.

Es ist der rechts drehenden Verbindung ganz analog in seinen Eigenschaften.

Dipenten-Hydrochlor-Nitrosat.

Zur Darstellung dieses Körpers diente folgendes Ausgangsmaterial:

1) Ein R-Limonenmonochlorhydrat, welches bei der ersten Rectification zwischen 105—106° siedete. Es waren dies circa 70 p. c. des Rohproductes gewesen. Die spec. Drehung war + 36,5° wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

S	= 6,2620	t	= 12°
L(Chl)	= 17,4335	l	= 1 dm
p	= 26,42 p. c.	α	= + 25,05°
d	= 1,298	$[\alpha]_D$	= + 36,5°

2) Ein bei der ersten Rectification zwischen 100—110° siedendes L-Limonenmonochlorhydrat (circa 72 p. c. des Rohproductes).

S	= 7,3135	t	= 12°
L(Chl)	= 17,8925	l	= 1 dm
p	= 29,01 p. c.	α	= — 21,43°
d	= 1,298	$[\alpha]_D$	= — 32,8°

Gleiche Gewichtstheile dieser Substanzen wurden gemischt und das Gemenge nach der üblichen Weise in Hydrochlornitrosat übergeführt. Das Product schied sich sehr schnell aus. Aus 10 g Monochlorhydrat wurden 8 g Hydrochlornitrosat gewonnen: eine bessere Ausbeute als bei der Darstellung der activen Hydrochlornitrosate gewonnen wurde.

Um nachzuweisen, dass dieser Körper wirklich eine Dipentenverbindung sei, wurde er mit Benzylamin umgesetzt. Es wurde hierbei eine fast theoretische Ausbeute des später zu beschreibenden Dipentenhydrochlornitrolbenzylamid erhalten. Der Schmelzpunkt der in Alkohol schwerlöslichen Base wurde bei 148° gefunden. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1937 Substanz ergaben 0,0900 Ag Cl = 0,02207 Cl.
Berechnet für $C_{17}H_{25}ClN_2O$ — 11,16 p. c.
Gefunden 11,30 p. c.

Es wurde bei dieser Darstellungsart also dieselbe Dipentenhydrochlornitrolaminbase erhalten, welche bei der Gewinnung der entsprechenden activen Basen als Nebenproduct [1]) entsteht, und welche synthetisch aus den correspondirenden activen Körpern dargestellt werden kann.

Das von Wallach [2]) beschriebene »Hydrochlorlimonennitrosat« ist jedenfalls als Dipentenverbindung aufzufassen. Nach der Art der Darstellungsweise des als Ausgangsmaterial dienenden Monochlorhydrates wird man wohl annehmen müssen, dass dasselbe grösstentheils inactivirt worden war. Von dem aus diesem Hydrochlornitrosat dargestellten Hydrochlornitrolanilid [3]) wissen wir jetzt ebenfalls, dass dasselbe eine Dipentenverbindung und keine Limonenverbindung ist.

C. Die Hydrochlor-Nitrol-Benzylamide.

$$C_{10}H_{17}Cl<\begin{matrix}NO\\NH.CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Zur Darstellung der activen Basen wurden 5 Th. des betreffenden Hydrochlornitrosates mit 10 Th. Alkohol und 4 Th. Benzylamin in einem Kolben übergossen und die Mischung bis zum Eintritt der Reaction gelinde erwärmt.

---

1) Bei der Darstellung der activen Hydrochlornitrolaminbasen entsteht immer ein inactives Nebenproduct und manchmal zwar in nicht geringen Mengen. Es zeigt dies, das bei der Darstellung von Hydrochlornitrosat und Hydrochlornitrosochlorid eine grössere Inactivirung eintritt, als bei der Bereitung des einfachen Nitrosochlorides.

2) Annalen, Bd. 245, p. 260.

3) Annalen, Bd. 245, p. 262; Vergl. ebenfalls P. Beyer, Kryst. Unters. etc., p. 19 u. 21.

Dieselbe verläuft sodann von selbst bis zum Schluss. Beim Erkalten des Reactionsproductes scheiden sich feine Krystallnadeln aus, welche inactives Nebenproduct darstellen. Aus der von diesen abfiltrirten Mutterlauge wird die active Base mit Wasser gefällt. Dieselbe scheidet sich als weisse filzige Masse aus. Dass das Product ein einheitliches ist, ergiebt sich aus dem gleichen Aussehen und dem gleichen Schmelzpunkte der verschiedenen Fractionen, sowie aus der Thatsache, dass die letzte Fraction sowohl, wie die erste mit einer gleichen Menge der entsprechenden Fraction linksdrehender Base dasselbe inactive Product geben. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, ist das active Hydrochlorbenzylamid spielend löslich und lässt sich aus denselben durch Krystallisation schlecht reinigen, da es zu einer festen, filzigen Masse erstarrt In kaltem Petroläther ist dasselbe fast unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem.

R-Limonen-Hydrochlor-Nitrolbenzylamid.

Das aus Petroläther gereinigte Product besteht aus zarten, weissen, filzigen Nadeln und schmilzt bei 103—104° Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1272 g gaben 0,0915 H_2O = 0,01016 H.
0,3060 CO_2 = 0,08345 C.
0,1950 g gaben 0,0885 Ag Cl = 0,0217 Cl.
0,1695 g gaben 14 cbcm Stickgas bei 20° und 757,5 mm Barom., entsprechend 0,015955 N.

Berechnet für $C_{17}H_{25}ClN_2O$		Gefunden	
H	8,12 Proc.	7,98	Proc.
C	66,10 »	65,60	»
Cl	11,16 »	11,13	»
N	9,10 »	9,41	»

Das Drehungsvermögen ist nicht so stark, wie das der chlorfreien Base [1]).

S	= 0,5965	t	= 18,5°
L(Chl)	= 24,2200	l	= 2 dm
p	= 2,403 Proc.	α	= + 10,57°
d	= 1,470	$[\alpha]_D$	= + 149,6°

Das salzsaure Salz der Base lässt sich leicht darstellen durch Einleiten trockener Salzsäure in eine ätherische Lösung derselben. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 163—164°.

Das Drehungsvermögen entspricht dem der Base, ist aber bedeutend schwächer.

S	= 0,3550	t	= 23,5°
L(Chl)	= 16,6585	l	= 2 dm
p	= 2,086 Proc.	α	= + 1,56°
d	= 0,796	$[\alpha]_D$	= + 46,97°

L-Limonen-Hydrochlor-Nitrolbenzylamid.

Dieser Körper unterscheidet sich von dem eben beschriebenen nur durch das entgegengesetzte Drehungsvermögen.

S	= 0,6007	t	= 18,5°
L(Chl)	= 24,0998	l	= 2 dm
p	= 2,431 Proc.	α	= — 10,53°
d	= 1,469	$[\alpha]_D$	= — 147,4°

Das salzsaure Salz schmilzt gleichfalls bei 163—164° unter Zersetzung, wie das der R-Base, verhält sich auch sonst analog. Die spec. Drehung ist wie die der freien Base links.

S	= 0,3990	t	= 23°
L(Chl)	= 18,0135	l	= 2 dm
p	= 2,166 Proc.	α	= — 1,76°
d	= 0,797	$[\alpha]_D$	= — 50,9°

1) Annalen, Bd. 252. p. 147.

Dipenten-Hydrochlor-Nitrol-Benzylamid.

Bei der Darstellung der activen Basen krystallisirte aus dem Reactionsproducte beim Erkalten ein Körper in schönen weissen Nadeln. Derselbe zeigte einen viel höheren Schmelzpunkt, als die mit Wasser nachträglich gefällten Fractionen und ergab sich als inactiv. Bei der Ueberführung des Limonenchlorhydrates in das Hydrochlornitrosat wird immer mehr oder weniger Limonen inactivirt. Daher das regelmässige Erscheinen kleinerer oder grösserer Mengen von Dipentenbase bei der Bereitung der activen Hydrochlornitrolbenzylaminbasen.

Der Körper zeichnet sich durch seine bedeutende Schwerlöslichkeit aus, und da derselbe in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, lässt er sich von den activen Basen sehr leicht trennen.

Sehr schön lässt sich diese Dipentenverbindung aus den activen Limonenverbindungen darstellen. Werden genau gleiche Gewichtstheile von R- und L-Hydrochlornitrolbenzylamid in möglichst wenig Alkohol unter Anwendung von Wärme gelöst und beide Lösungen gemischt, so scheiden sich augenblicklich die schönen Krystalle der Dipentenverbindung aus. Bedingt durch die günstigen Löslichkeitsverhältnisse ist die Ausbeute eine absolut quantitative.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2219 g gaben 0,1622 H_2O = 0,01802 H.
0,5363 CO_2 = 0,14626 C.
0,1820 g gaben 0,0770 AgCl = 0,01888 Cl.
0,1660 g gaben 13,5 cbcm Stickgas bei 20,5° und 715,5 mm Barom., entsprechend 0,015224 N.

Berechnet für $C_{17}H_{25}ClN_2O$		Gefunden	
C =	66,10 Proc.		65,91 Proc.
H =	8,12 »		8,12 »
Cl =	11,16 »		10,37 »
N =	9,10 »		9,17 »

Das Dipentenhydrochlornitrolbenzylamid schmilzt bei 150°. Es ist in allen Lösungsmitteln, auch in Aether, schwer löslich. Aus ätherischer Lösung wird durch Einleiten trockener Salzsäure das salzsaure Salz gefällt. Dasselbe kann auch durch Mischen gleicher Mengen der Salze der activen Basen in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Das Dipentensalz fällt aber nicht aus, sondern wird erst nach dem Verdunsten des Alkohols erhalten: es ist also leichter löslich als die Salze der activen Basen. Wie letztere schmilzt es unter Zersetzungbei ungefähr 163°.

D. Die Hydrochlor-Nitrol-Anilide, $C_{10}H_{17}Cl{<}^{NO}_{NH\,C_6H_5}$

In einer früheren Abhandlung[1]) erwähnt Wallach ein »Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid« von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}Cl.NO.NH\,C_6H_5$. Nach der damaligen Darstellungsweise des »Limonenmonochlorhydrates[2])« liess sich nicht mit Sicherheit beurtheilen, ob jener Körper als eine Limonen- oder Dipentenverbindung anzusehen sei. Seit dem aber Wallach[3]) die Beziehungen von Limonen zu Dipenten klar gelegt hat, liess sich letzteres vermuthen. Diese Vermuthung hat sich nun bestätigt.

Wurden bei der Darstellung der Base aus dem Hydrochlornitrosat theoretische Mengen Anilin angewandt, so bildeten sich wohl Diazoverbindungen[4]), aber es schied sich beim Erhalten kein Anilid aus dem Reactionsproduct aus. Wurden auf 5 g Hydrochlornitrosat 8 cbcm Anilin und 30 cbcm Alkohol, also ein grosser Ueberschuss von Anilin, gebraucht, so schied sich nach dem Erkalten die Base als feines, gelbes Krystallpulver aus. Auch konnte

---

1) Annalen, Bd. 245, p. 262.

2) Annalen, Bd. 245, p. 259.

3) Annalen, Bd. 246, p. 221.

4) Vergl. ähnliche Erscheinung am Pinennitrosochlorid Annalen Bd. 252, p. 132.

auf Zusatz von etwas Wasser noch ein wenig Anilid erhalten werden. Sobald aber mehr Wasser zugesetzt wurde, fielen überschüssiges Anilin etc. als öligharzige Masse zu Boden. Auf diese Weise konnten aus 25 g eines an Dipentenverbindung verhältnissmässig reichen Hydrochlornitrosats 13,7 g dieser schwerlöslichen Base erhalten werden. 25 g eines guten R-Limonenhydrochlornitrosats gaben jedoch nur 5,1 g Ausbeute. Es liess sich hieraus schliessen, und diese Vermuthung wurde später durch die Untersuchung der opt. Eigenschaften dieses Körpers bestätigt, dass der so erhaltene Körper Dipentenbase sei, und dass die eigentliche Limonenbase so nicht erhalten werden könne, sondern in der trostlosen mit Wasser gefällten obigen Masse enthalten sei.

Wird nun bei der Darstellung Benzol an Stelle des Alkohols angewandt, so entsteht ein Reactionsproduct welches fast gänzlich frei von Farbstoffen ist. Dieses Verfahren gestattet auch die Anwendung theoretischer Mengen Anilins, auch braucht nach dem Zusatz von Anilin keine weitere Wärme angewandt zu werden. 5 g Limonenhydrochlornitrosat werden in 35 cbcm Benzol unter Anwendung gelinder Wärme gelöst und zu der bläulich gefärbten noch warmen Lösung werden 3,5 cbcm Anilin zugesetzt. Sogleich beginnt die Ausscheidung von salpetersaurem Anilin in glänzend weissen Schüppchen.

Die Reaction verläuft ohne weiteres Zeichen ruhig fort, da die Wärmeentwickelung nicht bedeutend ist. Nach fünf Minuten hat sich die Mischung schwach gelb gefärbt, und die Reaction ist beendet. Neben dem Anilinnitrat fällt auch die schwerlösliche Dipentenbase aus, welche immer als Nebenproduct entsteht. Dieses Dipentenhydrochlornitrolanilid lässt sich aber aus dem abgesaugten und ausgewaschenen Niederschlag sehr leicht erhalten, indem man das Anilinnitrat mit warmem Wasser auswäscht.

Das Benzolfiltrat musste also noch das active Limonenhydrochlornitrolanilid enthalten. Dieses schön rein zu

erhalten, bot zuerst kleine Schwierigkeiten. Beim Verdunsten des Benzols blieb eine krystallinische Schmiere, und auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol war das Product kein reines. Ein Zusatz von Ligroin zu der verdunstenden Benzollösung gestaltete die Verhältnisse nicht viel besser. Eine schöne Reinigungsmethode ergab sich aber durch das salzsaure Salz hindurch. Die Benzollösung wird mit stark salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Das Salz löst sich jedoch nicht im Wasser, sondern scheidet sich massenhaft aus, in der wässrigen Schicht schwimmend. Die gebildeten Farbstoffe bleiben im Benzol gelöst, etwa überschüssiges Anilin löst sich als salzsaures Salz im Wasser. Die Reinigung ist auf diese Weise eine höchst vollkommene, und die Trennung eine einfache und leichte. Das so erhaltene Product ist vollkommen weiss, färbt sich aber an der Luft leicht rosaroth. Die freie Base wird aus diesem Salz leicht erhalten, indem man letzteres mit Ammoniak im Mörser verreibt.

25 g eines Hydrochlornitrosats gaben nach dieser Methode

6,8 g der schwerlöslichen Dipentenbase, und
21,0 » » leichtlöslichen Limonenbase,
Zusammen 27,8 g, während die theoretische Ausbeute 27,9 g beträgt.

Der Schmelzpunkt der schwerlöslichen Base, nachdem dieselbe aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisirt worden war, wurde bei 139—140° gefunden. Dies stimmt also nahezu überein mit dem Schmelzpunkt des von Wallach dargestellten Anilids. Der Schmelzpunkt der leichtlöslichen Base, zweimal aus Alkohohl umkrystallisirt, lag bei 117—118°.

R-Limonen-Hydrochlor-Nitrol-Anilid.

Die als »leichtlöslich« bezeichnete Base löst sich nicht besonders leicht in Alkohol, leichter in Chloroform, sehr leicht in Aether. Aus Alkohol und Aether krystallisirt dieselbe in flachen Prismen, aus verdünntem Alkohol in

fächerartigen Krystallbündeln. Wie schon erwähnt, schmilzt dieselbe bei 117—118°.

Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Resultate[4]):

I. 0,1618 g gaben 0,1160 H_2O = 0,01288 H
0,4009 CO_2 = 0,1093 C.
II. 0,1785 g gaben 0,1300 H_2O = 0,01444 H
0,4405 CO_2 = 0,12013 C.
III. 0,1574 g gaben 0,0854 Ag Cl = 0,0208 Cl.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{17}Cl.NO.NHC_6H_5$	I	II	III
C_{16} — 65,17 %	67,57 %	67,28 %	
H_{23} — 7,82 »	7,96 »	8,06 »	
Cl — 12,03 »			13,2 %
N_2 — 9,53 »			

Das Drehungsvermögen ist bedeutend stärker als das der chlorfreien α- und β-Nitrolanilide.

---

4) Es zeigen sich hier also dieselben Schwierigkeiten, wie Wallach dieselben bei der Analyse der Dipentenverbindung schon vorgefunden. Letzterer Körper krystallisirt jedenfalls mit Krystall alkohol, welchen er beim Stehen im Exsiccator langsam verliert. Auch schon beim Liegen an der Luft verwittern einige Krystalle, aber auch nur einige und zwar die grösseren und schöner entwickelten, während die kleineren auch noch nach Monaten den ursprünglichen Glanz ihrer Flächen behalten haben. Krystalle von R-Limonenhydrochlornitrolanilid hingegen zeigten, nachdem dieselben wochenlang im Vacuumexsiccator gelegen, auch nicht die geringste Spur von Verwitterung. Dass der Körper aber keine andere als die ihm zugeschriebene Formel besitzen kann geht hervor aus der Analogie der Darstellung mit genau analysirten Nitrolamin- und Hydrochlornitrolaminbasen, sowie aus der synthetischen Darstellung des Dipentenhydrochlornitrolanilids aus den activen Componenten.

	I	II
S	— 1,0995	0,8605
L (Chl)	— 35,0028	35,6923
p	— 3,045 Proc.	2,354 Proc.
d	— 1,472	1,456
t	— 16°	17,4°
l	— 2 dm	2 dm
α	— + 11,38°	+ 8,68°
$[\alpha]_D$	= + 126,95°	$[\alpha]_D$ = + 126,64°.

L-Limonen-Hydrochlor-Nitrol-Anilid.

Unterscheidet sich von dem eben beschriebenen Körper nur durch sein entgegengesetztes Drehungsvermögen.

S	— 1,3286	t	— 16°
L (Chl)	— 35,8986	l	— 2 dm
p	— 3,700 Proc.	α	— — 13,30°
d	— 1,469	$[\alpha]_D$	= — 122,34°.

Dipenten-Hydrochlor-Nitrol-Anilid.

Es ist schon darauf hingewiesen, dass diese Verbindung schon früher dargestellt worden ist. Dass dieselbe bei der Darstellung der activen Hydrochlornitrolanilide als Nebenprodukt entsteht, ist an den betreffenden Stellen gleichfalls erwähnt worden. Ebenso, dass dieselbe völlig inactiv ist, und aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisirt bei 139—140° schmilzt. Aus diesem Lösungsmittel können recht schöne Krystalle gezüchtet werden, dieselben verwittern aber mit der Zeit.

Dass dieser Körper mit Methyl- und Aethylalkohol krystallisirt, hat auch schon Wallach beobachtet, als er denselben analysirte.

Synthetisch erhält man diesen Körper, wenn man gleiche Mengen von R- und L-Limonenhydrochlornitrolanilid in Alkohol unter Anwendung von Wärme löst und die alkoholischen Lösungen mischt. Es beginnt sogleich

die Ausscheidung der in kaltem Alkohol fast unlöslichen Dipentenbase. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 140—141° gefunden. Die Krystalle waren farblos, während die oben erwähnten trotz wiederholter Krystallisation immer gelb gefärbt blieben.

E. Abspaltung von Salzsäure aus den Hydrochlor-Nitrol-Aniliden.

Um die Entchlorung zu bewerkstelligen, wurde die betreffende Base mit alkoholischem Kali gekocht. Bei Anwendung molecularer Mengen gelang dieselbe nicht vollständig. Unter Anwendung der doppelten Menge Kali verlief die Reaction günstiger.

Dipentenhydrochlornitrolanilid

wurde auf diese Weise umgesetzt, das Product in Wasser gegossen und die gefällte harzige Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Um die α- und β-Verbindungen, falls dieselben zugegen sein sollten, zu trennen, wurde das salzsaure Salz dargestellt und das schwerlösliche Salz von dem leichtlöslichen getrennt. Aus den getrennten Salzen wurden vermittelst Ammoniak die Basen freigesetzt und die Producte aus Alkohol fractionsweise krystallisirt, resp. mit Wasser gefällt. Aus dem schwerlöslichen Salz wurde auf diese Weise eine Fraction erhalten, deren Schmelzpunkt bei 123—124° lag, und aus dem leichtlöslichen Salz eine Fraction, deren Schmelzpunkt bei 158° gefunden wurde. Der zuerst erwähnte Schmelzpunkt stimmt ziemlich genau überein mit demjenigen des Dipenten-α-Nitrol-Anilid[1]). Auch stehen die Löslichkeitsverhältnisse der Salze beider Körper im Einklang. Dipenten-α-nitrolanilid krystallisirt aber in schönen Tafeln, während das erhaltene Product aus feinen weissen Nadeln bestand. Dies wäre

1) Annalen, Bd. 252 p. 126.

aber vielleicht kein wesentlicher Grund, einen Unterschied zwischen beiden Körpern anzunehmen.

Der zweite, bei 159° schmelzende, Körper krystallisirt ebenfalls in sehr feinen Nadeln. Die leichte Löslichkeit des Salzes stimmt mit der des Dipenten-β-Nitrol-Anilid[2]) überein, sein Schmelzpunkt aber liegt 10° über dem genannter Verbindung.

Trotz kleiner Verschiedenheiten kann man aber sehr geneigt sein, diese beiden Körper als Dipenten-α- resp. β-nitrolanilid zu betrachten.

Um weiteren Aufschluss über diese interessante Frage zu erhalten, wurden dieselben Entchlorungsversuche mit

R-Limonenhydrochlornitrolanilid

vorgenommen. Beim Fällen des Reactionsproductes mit Wasser resultirte eine unkrystallinische Masse, welche in salzsaures Salz übergeführt wurde. Es wurde auch hier versucht eine Trennung, fussend auf der Löslichkeit der Salze[1]), vorzunehmen. Eine solche gelang in diesem Falle aber nicht. Sobald die Basen aus den getrennten Salzen freigemacht wurden, resultirten unkrystallisirbare Producte. Für diese Versuche mit der activen Base lagen nur kleine Mengen Materials vor, sodass die Trennung vielleicht nicht vollkommen war und das Misslingen der Krystallisation auf gegenseitige Verunreinigung[1]) zurückzuführen ist. Es wurde deshalb fürs erste dieser Weg verlassen und zur entgegengesetzten Operation, der Addition von Salzsäure zu den chlorfreien α- und β-Basen geschritten. Die Resultate, zu welchen diese Versuche geführt haben, sind der besseren Uebersicht wegen schon im ersten Theil dieser Abhandlung beschrieben worden. Um die eben beschriebenen und zum Theil missglückten Versuche wieder aufzunehmen, wird es in Zukunft nicht mehr nöthig sein, das schwierig darzustellende Limonenhydrochlornitrolanilid darzustellen. Die Untersuchungen haben ja ergeben, dass

2) Vergl. Annalen, Bd. 252 p. 119.

dieser Körper mit dem Salzsäureadditionsproduct zum Limonen-α-Nitrolanilid identisch ist. Die Darstellung des zuletzt genannten Körpers ist leicht und nicht mit so grossen Verlusten verknüpft. Man wird deshalb an diesem die Salzsäureabspaltung vornehmen können. Sodann wird auch das Limonen-β-nitrolanilidhydrochlorid mit in die Reihe der Versuche gezogen werden müssen. Die Frage wird sein, ob α- und β-Hydrochloride dieselben oder verschiedene Abspaltungsproducte liefern. Leider war es mir für jetzt nicht möglich, diese Versuche selbst weiter zu führen.

III. Schlussbetrachtungen.

A. Ueber das Rotationsvermögen.

Verbindungen der Limonenreihe.	Dargestellt aus Limonen	
	Links (—)	Rechts (+)
Limonen, $C_{10}H_{16}$	[— 105°]	[+ 106,8°]
Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$	— 73,45°	+ 73,27°
α-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$	— 314,8°	+ 313,4°
β-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$	— 242,2	+ 240,3°
α-Nitrol-Piperidin, $C_{10}H_{16}.NO.NC_5H_{10}$	— 67,60°	+ 67,75°
β-Nitrol-Piperidin, $C_{10}H_{16}.NO.NC_5H_{10}$	+ 60,18°	— 60,48°
α-Nitrol-Benzylamin, $C_{10}H_{16}.NO.NHC_7H_7$	— 163,6°	+ 163,8°
Chlorhydrat des α-Nitrol-Benzylamins	+ 83,06°	— 82,26°
Nitrat des α-Nitrol-Benzylamins	+ 81,0°	— 81,5°
Rechts-Tartrat des α-Nitrol-Benzylamins	+ 69,6°	— 49,9°
Links-Tartrat des α-Nitrol-Benzylamins	+ 51,0°	— 69,9°
Carvoxim, $C_{10}H_{17}NOH$	+ 39,71°	— 39,34°
Benzoylcarvoxim, $C_{10}H_{14}.NO.COC_6H_5$	+ 26,47°	— 26,97°
α-Nitrol-Anilin, $C_{10}H_{16}NO.NHC_6H_5$	—102,62°	+ 102,25°
β-Nitrol-Anilin, $C_{10}H_{16}.NO.NHC_6H_5$	+ 87,17°	— 89,31°
α-Nitrol-Nitroso-Anilin, $C_{10}H_{16}.NO.N(NO)C_6H_5$	— 47,82°	+ 46,20°
β-Nitrol-Nitroso-Anilin, $C_{10}H_{16}.NO.N(NO)C_6H_5$	— 54,75°	+ 52,65°
Hydrochlor-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{17}ClNOCl$		+ 173,71°
Hydrochlor-Nitrosat, $C_{10}H_{17}Cl.NO.O(NO_2)$		+ 61,34°
Hydrochlor-Nitrol-Benzylamin, $C_{10}H_{17}ClNONHC_7H_7$	— 147,4°	+ 149,6°
Chlorhydrat des Nitrol-Benzylamins	— 50,9°	+ 46,97°
Hydrochlor-α-Nitrol-Anilin, $C_{10}H_{17}Cl.NO.NHC_6H_5$	—122,34°	+ 126,95°
Hydrochlor-β-Nitrol-Anilin, $C_{10}H_{17}Cl.NO.NHC_6H_5$	— 12,51°	+ 12,91°
Monochlorhydrat	— 40,0°	+ 39,5°

Obige Tabelle ist zusammengestellt worden, um einen

Ueberblick über die Constanten der spec. Drehung zu geben, welche bis dahin an Limonenderivaten beobachtet worden sind. Die erste Hälfte dieser Tabelle ist eine Wiedergabe der von Wallach und Conradi [1]) aufgestellten, die zweite Hälfte ist zusammengestellt aus Daten, welche sich im speciellen Theile dieser Abhandlung befinden.

In der elften Abhandlung [2]) über Terpene meinte Wallach: »Man wird bezüglich der Aenderung und speciell der Umkehr des Drehungsvermögens der Substanzen Einblicke gewinnen können, wie sie bisher völlig fehlten. Vielleicht darf man sogar hoffen, auf diesem Wege zu einer Kenntniss der Gesetzmässigkeiten zu gelangen, welche jenen Umwandlungen zu Grunde liegen«. Im Anschluss an die Tabelle in der zwölften Abhandlung [3]) weist Wallach auf einige beobachtete Regelmässigkeiten sowie Unregelmässigkeiten hin, und kommt zu dem Schluss, dass einstweilen »zu keinen irgendwie durchsichtigen Gesetzmässigkeiten« zu gelangen sei. Es kann deshalb fürs erste weniger darauf ankommen, möglichst genaue spec. Drehungen zu bestimmen, als eine grosse Anzahl derselben.

Unter den aufgezählten Verbindungen spielt das Chlor, resp. die Salzsäure, eine bedeutende Rolle. Den Einfluss, welchen dieselbe auf das Rotationsvermögen ausübt, ein wenig zu verfolgen, ist nicht uninteressant.

Verbindungen des	$C_{10}H_{16}$ R-Limonens	$C_{10}H_{17}Cl$ R-Limonen-Monochlorhydrat
	+ 106,8°	+ 39,5°
α-Nitrosochlorid	+ 313,4°	+ 173,71°
α-Nitrol-Anilin	+ 102,25°	+ 126,95°
β-Nitrol-Anilin	— 89,39°	+ 12,91°
α-Nitrol-Benzylamin	+ 163,8°	+ 149,6°
Chlorhydrat des α-Nitrol-Benzylamins	— 82,26°	+ 46,97°

1) Annalen, Bd. 252 p. 151.
2) „ „ „ p. 118.
3) „ „ „ p. 152 etc.

Wo Salzsäure in den Kern tritt bewirkt dieselbe eine Erniedrigung der spec. Drehung. Beim Hydrochlor-α-nitrolanilid macht dieselbe jedoch eine Ausnahme. Beim Hydrochlor-β-nitrolanilid bewirkt dieselbe Rückkehr zur ursprünglichen Drehungsrichtung. Doch kommt der NO-gruppe im β-Nitrolnitrosoanilin dieselbe Eigenschaft zu. In einem Falle, wo dieselbe ein Salz bildet (Chlorhydrat des α-Nitrolbenzylamins) bewirkt sie Umkehr[4]) der Rotation, im anderen Falle (Chlorhydrat des Hydrochlor-α-nitrolbenzylamins) bewirkt sie blos Abschwächung derselben.

Noch manche andere Eigenthümlichkeiten lassen sich aus der Tabelle herauslesen. Es soll dies Beispiel nur demonstriren, wie schwierig es sein wird, die erwünschten Gesetzmässigkeiten abzuleiten.

B. Ueber die Constitution des Limonens und der Limonen-Derivate.

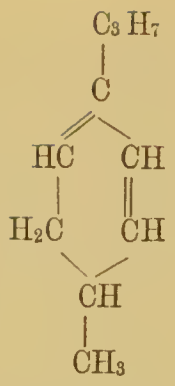
Es soll hier nicht auf eine geschichtliche Entwickelung[1]) der Limonenformel eingegangen werden, noch auf das für und wider der augenblicklich gebräuchlichsten Constitutionsauffassung. Zweck dieser Betrachtung ist ein Erklärungsversuch neuerer Thatsachen an bekannten Formeln.

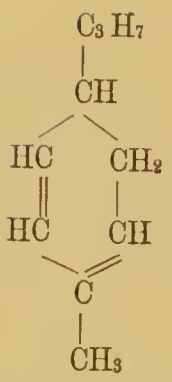
Angenommen, die Terpene der Limonengruppe seien Dihydro-p-cymole, so lassen sich fünf Formeln für dieselben schreiben. Von diesen haben jedoch nur die folgenden zwei je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom:

---

4) Vergl. Umkehr der Drehungsrichtung bei Salzbildung, Annalen, Bd. 252 p. 153.

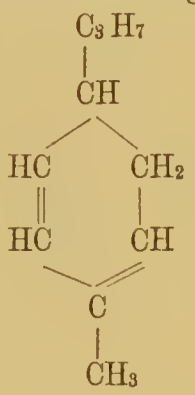
1) Zu diesem Zwecke vergl. man Oppenheim, Berichte Bd. 6 p. 915; Wright, Journ. Chem. Soc. [2] Vol. II p. 186; Tilden und Armstrong, Berichte Bd. 11 p. 152; Wallach, Annalen Bd. 239 p. 46; Goldschmidt, Berichte Bd. 18 p. 2221 u. Bd. 20 p. 490; Brühl, Berichte Bd. 21 p. 168.





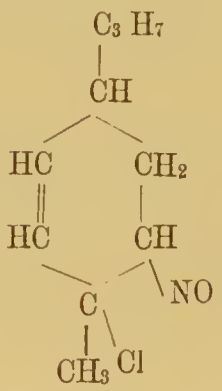
Zwischen diesen beiden Formeln zu unterscheiden, wird erst dann wesentlichen Werth haben, wenn sich ein dem Limonen nahe verwandtes Terpen fände, welches von diesem nur geringe physikalische Unterschiede aufzuweisen hätte.

Wird also dem Limonen folgende Formel beigelegt

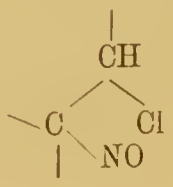


dann lassen sich α- und β-Nitrosochlorid so schreiben:

1)



2)

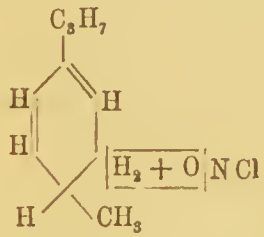


Diese Schreibweise ist gestützt auf die Annahme, dass durch die Einwirkung des Nitrosylchlorids eine doppelte Bindung des Limonens gesprengt wird [2]) und Cl und NO

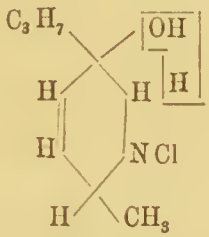
2) Verschieden hiervon ist die Formel, welche Goldschmidt für das Nitrosochlorid des Limonens aufstellt. Er nimmt an, „dass das Nitrosylchlorid auf eine CH_2-Gruppe des Limonens unter Wasserabspaltung einwirkt:

$$C_{10}H_{14}H_2 + NOCl = H_2O + C_{10}H_{14}:NCl“,$$

also dass das Chlor am Stickstoff steht. Das gebildete Wasser soll sich dann anlagern wie im Terpineol oder Terpin. Dieser Ansicht schliesst sich Brühl an und versinnbildlicht dieselbe durch folgende Formeln:



„Citren“



„Additionsproduct“

Diese Annahme konnte nur so lange einige Berechtigung für sich beanspruchen, als man nur die Tilden'sche Methode der Darstellung der Nitrosochloride kannte.

Seitdem aber Wallach Nitrosochloride und Nitrosate aus Amylnitrit oder Aethylnitrit und Salzsäure, resp. Salpetersäure dargestellt und aus diesen Körpern wiederum Nitrolaminbasen erhalten hat, kann kaum noch ein Zweifel darüber herrschen, wie sich Nitrosylchlorid mit den Terpenen verbindet. Es wird eine Doppelbindung gesprengt und die Radicale NO und Cl treten an zwei verschiedenen Kohlenstoffatome. Dies wird auch dadurch bewiesen, dass Cl durch die Radicale O.NO und $O.NO_2$ substituirt werden kann, sodann, dass bei der Einwirkung von Basen auf diese Körper sich Salzsäure, resp. Salpetrigesäure, resp. Salpetersäure abspalten, das Radical der Basen an die freie Bindung des Kohlenstoffatoms eintritt und die NO-Gruppe unverändert bleibt. Ganz analog verhalten sich Hydrochlornitrosochlorid und Hydrochlornitrosat, sowie die daraus erhaltenen Hydrochlornitrolaminbasen.

Dass wenigstens den α- und β-Nitrol-Aniliden die angenommene Moleculargrösse zukommt, zeigen folgende Resultate, welche nach der Raoult'schen Methode der Siedepunktserhöhung gewonnen wurden. Als Lösungsmittel wurde trockener Aether angewandt, und

sich anlagern, analog der Anlagerung von $\begin{cases} NO \\ O.NO_2 \end{cases}$ bei den Nitrosaten und von $\begin{cases} NO \\ O.NO \end{cases}$ bei den Nitrositen. Nimmt man an, dass Formel I dem α-Nitrosochlorid zukomme, so kann man dies thun gestützt auf die Annahme, dass das Chlor sich vorzugsweise an das wasserstofffreie Kohlenstoffatom anlagern werde, wie denn auch α-Nitrosochlorid vorzugsweise gebildet wird. Trotzdem sich eine Benzoylverbindung des α-Nitrosochlorides darstellen lässt, ist die Nitrosogruppe der Isonitrosogruppe vorzuziehen. Das Nitrosochlorid ist unlöslich in Natronlauge und bei der Bildung der Benzoylverbindung [6]) darf man wohl an eine Umlagerung glauben. Weshalb gerade diese Doppelbindung als gesprengt betrachtet wird, soll an einer anderen Erscheinung erörtert werden.

---

zwar 35,2 g desselben. Berechnet wurden die Resultate nach der Formel $M = 21 \frac{m\ 100}{35{,}2\ t} = 59{,}6 \frac{m}{t}$

Controlversuch mit Naphtalin:

m	t	Gefunden	Berechnet
0,766	0,347	131,1	128
2,073	0,937	131,7	
α-Nitrol-Anilid:			
1,143	0,236	288	258
2,145	0,463	275	
β-Nitrol-Anilid:			
0,634	0,141	267	258
1,326	0,284	280	

Es war von besonderem Interesse, für α- und β-Anilid dieselbe Moleculargrösse nachzuweiseu, weil hier so sonderbare optische Verhältnisse eintreten. Dass α- nud β-Nitrosochlorid verschiedene Moleculargrössen zuzuschreiben seien, wäre nicht unmöglich, besonders da beide dieselben Nitrol-Anilide liefern, während dies bei den anderen Verbindungen nicht der Fall ist. Die oben angestellten Betrachtungen wären dann dementsprechend zu ändern.

Für die freundliche Ausführung obiger Bestimmungen bin ich Herrn Dr. Nernst zu besonderem Dank verpflichtet.

6) Diese Verbindung ist bis dahin erst krystallographisch beschrieben worden von P. Beyer „Kryst. Unters. v. Terpenderivaten, p. 15.

Dass Carvol und Limonen im Kümmelöl zusammen vorkommen, liess genetische Beziehungen zwischen diesen beiden Körpern vermuthen. Diese Vermuthungen sind zur Gewissheit geworden, seitdem Goldschmidt den Zusammenhang beider Körper nachgewiesen. »Das aus Limonen mittelst Nitrosylchlorid erhältliche Product geht beim Kochen mit Weingeist glatt in Carvoxim über, Carvoxim wiederum spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab und liefert Carvol.« Carvol wäre also Ketolimonen.

Die freiwillige Zersetzung der Nitrosochloride in Lösungen hat nun gezeigt, dass zum Verlauf dieser Reaction nicht einmal die von Goldschmidt angewandten Agentien nöthig sind. Diese Reaction verläuft also gerade umgekehrt derjenigen, welche bei der Bildung von Carvoxim aus Carvol stattfindet:

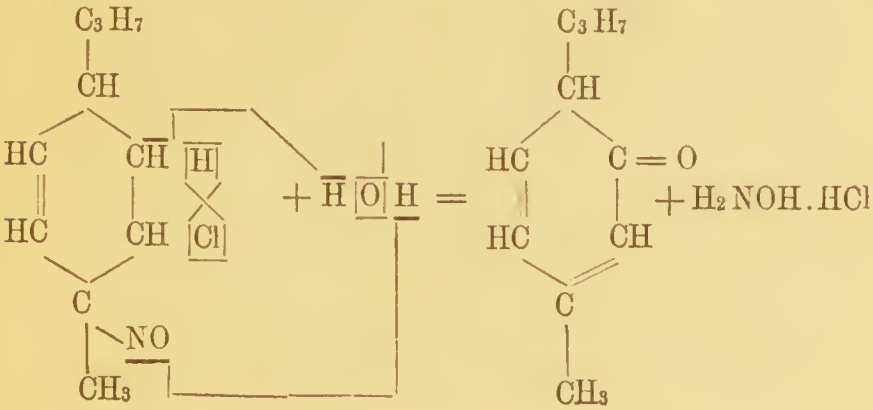
Carvoximbildung:

$$C_{10}H_{14}O + NH_2OH = C_{10}H_{14}NOH + H_2O.$$

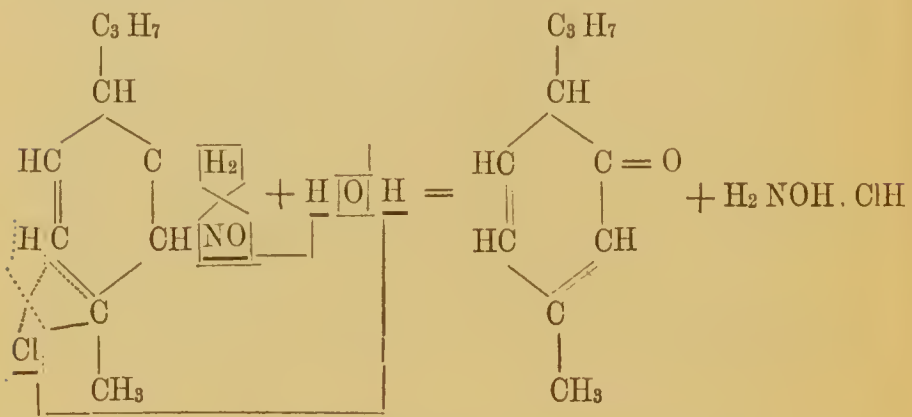
Carvolbildung:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{16}NOCl \text{ od.} \\ C_{10}H_{14}NOH.ClH \end{matrix}\right\} + H_2O = C_{10}H_{14}O + NH_2OH.HCl$$

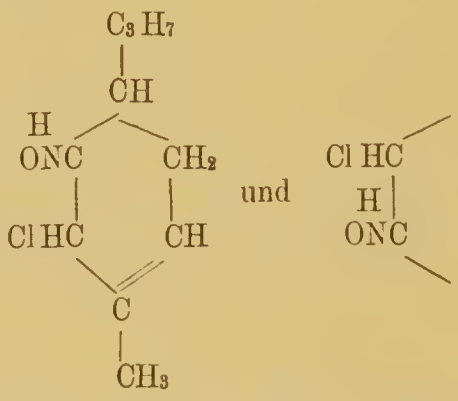
Wahrscheinlich ist es jedenfalls, dass eine Abspaltung von Salzsäure und damit eine gleichzeitige Umlagerung im Molecul stattfindet. Werden die oben erwähnten Formeln des Nitrosochlorides benutzt, so lässt sich die Reaction folgendermassen graphisch darstellen:



Bei umgekehrter Stellung der Gruppen NO und Cl muss man annehmen, dass das Chlor den Wasserstoff dem Wasser entnimmt und nicht dem benachbarten Kohlenstoffatom, da zwei Doppelbindungen nebeneinander entstehen würden. Also

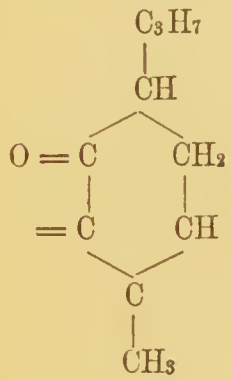


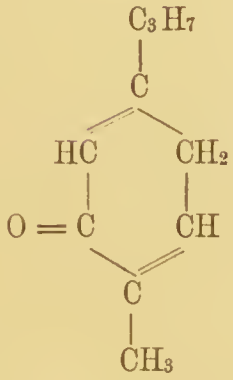
und nicht in der Richtung der punctirten Linien. Diese Betrachtungsweise hat den Vortheil dass bei diesen Vorgängen derselbe Kern der Limonen- sowie der Carvolformel zu Grunde liegend bleibt. Es wird jetzt auch ersichtlich, weshalb angenommen wurde, weshalb das Nitrosylchlorid gerade die eine und nicht die andere Doppelbindung sprengt. Nehme man jedoch einmal die andere Formel für die Nitrosochloride an, also



und versuche an diesen obigen Vorgang zu erklären, so

wird man auf Schwierigkeiten stossen. Die folgenden Formeln würden resultiren:





Die erste Formel wäre überhaupt unmöglich, die zweite enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Jedoch so einfach, wie hier angedeutet, liegen die Verhältnisse nicht.

Die Darstellung des Limonenmonochlorhydrates, sowie sämmtliche Versuche, welche mit demselben gemacht worden sind, weisen darauf hin, dass die beiden Doppelbindungen im Limonen sich verschieden verhalten. Bei der wiederholten Darstellung von Limonenmonochlorhydrat ist es oft vorgekommen, dass das Chlorwasserstoffgas stundenlang durch die schon gesättigte Lösung strich, ohne dass sich auch nur eine Spur von Dipentendichlorhydrat gebildet hätte. Sogar das inactive Monochlorhydrat, welches durch Mischung der activen dargestellt worden war, konnte durch erneutes Einleiten von Salzsäure in die trockene Schwefelkohlenstofflösung derselben nicht in Dipentendichlorhydrat übergeführt werden.

Welchen Unterschied die Gegenwart auch nur einer Spur von Feuchtigkeit ausmacht, weiss derjenige nur zu gut, welcher diese Verbindung darzustellen versucht hat. Die ganze Litteratur der Terpene legt hiervon Zeugniss ab. Dass das Wasser nur durch seine Gegenwart wirke, ist nicht gut anzunehmen. Es muss eine Rolle bei der Re-

action spielen. Dass das Wasser die zweite Doppelbindung zu sprengen im Stande ist, wie dies auch von Nitrosylchlorid und Brom geschieht, ist nach den im speziellen Theile aufgeführten Versuchen nicht nur wahrscheinlich, sondern muss fast sicher erscheinen. Es wird hierbei ein dem Terpin verwandter Körper gebildet und dieser wird durch die hinzugeführte Salzsäure in Dipentendichlorhydrat übergeführt. Dabei wird wieder Wasser abgespalten und es genügt somit eine höchst geringe Menge desselben, um die Reaction einzuleiten, um alles Limonen, resp. Limonenmonochlorhydrat in Dipentendichlorhydrat überzuführen.

Eine sonderbare Erscheinung ist es immerhin, dass die Salzsäure nicht direct beide Doppelbindungen des Limonens sprengen kann. Die in dieser Abhandlung gebrauchte Limonenformel, sowie überhaupt alle aufgestellten Limonenformeln geben hierfür keine genügende Erklärung.

Doch steht das Limonen in dieser Eigenthümlichkeit nicht allein. An dem zum Limonen in genetischer Beziehung stehenden Carvol hat Goldschmidt ein ganz analoges Verhalten nachgewiesen. Aus dem Carvol, welches ebenfalls zwei Doppelbindungen im Molecul hat, kann auch nur ein Monochlorhydrat dargestellt werden. Dieses ist aber noch im Stande zwei Atome Brom zu addiren. Ueberhaupt scheint die Salzsäure in der Wahl der zu sprengenden Doppelbindung recht wählerisch zu sein.

Dass Limonen zwei Doppelbindungen enthält, wird durch eine ganze Reihe von Verbindungen bewiesen. Von diesen zwei Doppelbindungen wird aber nur eine durch trockene Salzsäure gesprengt. Bis dahin ist auch kein Limonenderivat mit zwei Nitrosochloridgruppen bekannt. Hingegen vermag Limonenmonochlorhydrat noch Nitrosylchlorid zu addiren. Es spricht dies dafür, dass Salzsäure und Nitrosylchlorid nicht dieselbe Doppelbindung sprengen, dass diese verschieden sein müssen, eine Thatsache, welcher die gebrauchte Limonenformel nicht Rechnung trägt. Sind aber Hydrochlorcarvoxim, durch Addition von Salzsäure zu

Carvoxim entstanden, und das Zersetzungsproduct des Limonenhydrochlornitrosochlorid identisch, so zeigt dieser Fall wiederum, dass ein Unterschied zwischen beiden Doppelbindungen bestehen muss, und dass dieselben sich im Limonen und im Carvol entsprechen.

Eine andere hier noch zu erwähnende schwache Seite der angenommenen Limonen- und Carvolformeln ist diese. Es lässt sich zwar eine directe Ueberführung von Limonennitrosochlorid in Carvol graphisch darstellen, die chemisch einfachere nach Carvoxim ist aber nach diesen Formeln nicht möglich ohne Verschiebung des Stickstoffs. Entsprechen sich die Doppelbindungen im Limonen und im Carvol, so muss bei der Anlagerung von Nitrosylchlorid, der Stickstoff in jedem möglichen Falle an ein anderes Kohlenstoffatom herantreten, als an dasjenige, an welchem der Sauerstoff des Carvols steht.

Dies Kohlenstoffatom ist nun dasjenige, an welches die NOH-Gruppe bei der Umsetzung von Carvol mit Hydroxylamin herantreten muss.

Sich eine Vorstellung über den Charakter der Isomerie der α- und β-Nitrosochloride zu verschaffen, war nicht schwierig. Bei den Nitrolaminbasen liegen die Verhältnisse aber weniger einfach. Zu erwarten wäre, dass das Chlor des Nitrosochlorides durch das Anilinradical substituirt würde, gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H_2NC_6H_5\\HHNC_6H_5\end{matrix}$$

$$= C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\HNC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2ClH.$$

Dies kann aber nicht der Fall sein, denn α- und β-Nitrosochlorid liefern bei der Umsetzung mit Anilin je zwei Nitrolanilide und zwar dieselben. Man kann sich jedoch eine Vorstellung über die Möglichkeit zweier Nitrolanilide machen, wenn man annimmt, dass in der Gegenwart von Anilin sich Salzsäure vom Nitrosochlorid abspaltet und die Radicale H′ und $(HNC_6H_5)'$ sich wechselnd an die zwei freien

Valenzen anlagern. Dass aber Hydrochlornitrosochlorid bei Umsetzung mit Anilin nur ein Hydrochlornitrolanilid liefert, spricht gerade nicht für diese Auffassung. Ueberhaupt lassen sich diese beiden Erscheinungen nicht gut in Einklang bringen. Allenfalls könnte man annehmen, dass die Gegenwart mehrerer negativer Gruppen eine Abspaltung von Salzsäure im Molecul verhinderte und nur die oben erwähnte Substitution stattfindet.

Die Limonennitrolnitrosoanilide finden ein Analogon unter den den Terpenderivaten so nahe stehenden Amylenverbindungen, nämlich in der Nitrosoverbindung des Amylennitrolanilides. Wie hier, wird man auch für die Limonenverbindung annehmen dürfen, dass die Nitrosogruppe die Stelle des am Stickstoff des Anilins gebundenen Wasserstoffes einnimmt. Die zergliederte empirische Formel wäre also folgendermassen zu schreiben:

$$C_{10}H_{16}<\begin{matrix}NO\\N(NO)C_6H_5\end{matrix}.$$

Es ist aus dieser Formel leicht ersichtlich, wie aus jedem Nitrolanilid nur je eine Nitrosoverbindung entstehen kann, welche dem zu Grunde liegenden Nitrolanilid entsprechen muss.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Vita.

Geboren bin ich, Edward Kremers, am 23. Februar 1865 in Milwaukee, Wisconsin, U. S. A. Meine Eltern sind Gerhard Kremers und Elise, geb. Kamper. Meine erste Schulbildung genoss ich bis 1879 in den »Public Schools« von Milwaukee und dann drei Jahre in einem »College« der reformirten Kirche bei Sheboggan Wisconsin. Sodann wurde ich Lehrling in der Apotheke des Herrn Louis Lotz in Milwaukee. Nach zweijähriger Lehrzeit wurde ich im Herbste 1884 als »junior student in dem »Philadelphia College of Pharmacy« immatrikulirt. Im Herbste 1885 wurde ich als »senior Pharmacy student« in Madison, Wisconsin immatrikulirt und bestand das Examen als »Graduate of Pharmacy« im Sommer 1886. Im darauffolgenden Jahre war ich Assistent am pharmazeutischen Institut daselbst. Im Herbste 1887 wurde ich im »General Science Course« immatrikulirt und bestand das Examen als »Bachelor of Science« im Sommer 1888. Im Herbste 1888 wurde ich in Bonn immatrikulirt und folgte im nächsten Jahre Herrn Professor Wallach nach Göttingen, woselbst ich gleichfalls zwei Semester studirt habe.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

In Philadelphia:

Maisch, Remington, Sadtler;

in Madison:

Birge, Daniells, Davies, Frankenburger, Hillger, Lomia, Power, Rosenstengel, Irving;

in Bonn:

Anschütz, Kekulé, Klinger, Schimper, Strasburger, Wallach;

in Göttingen:

v. Könen, Liebisch, Nernst, Riecke, Wallach.